パリティ物理学コース

クローズアップ

大槻 義彦 編

エルゴード性とは何か

中野 藤生
服部 眞澄 共著

丸善株式会社

パリティ物理学コース　クローズアップ

発刊にあたって

物理学という学問は，近代科学の柱として古い歴史をもっています．特に 20 世紀に入ってからの物理学の大きな発展は，先端技術を切り拓き，自然科学の他の分野にも深い影響を及ぼしてきました．専門的知識の最前線としての物理学を習得しようとする人々は近年ますます増え，物理学は，これまでにない広い範囲に，その基本的な知識や方法が普及されていく時代を迎えています．

パリティ物理学コースは，このような状況の中で，物理学を必要とする多岐にわたる読者の要望に，新たな構想をもって応えるものであり，広範な物理学分野を多面的に学習することを可能にするコースです．同一のテーマであっても性格の違うものを複数そろえ，読者自身が自分に最適のコースを自由に準備できるように構成されています．

本“クローズアップ”は，この主コースの中で，わかりにくいところ，間違いやすいところ，奥深いポイント，また物理的・哲学的・教育的・文学的な香りのする問題等を適宜選んで，深く掘り下げて解説します．現在脚光をあびている先端的なテーマのほか，科学史的あるいは教育的見地からその必要性が認められるテーマ等も随時加えられていきます．各テーマについての，踏み込んだ記述は，物理学の魅力をいっそう深めて

くれることでしょう．

一つひとつのテーマは新鮮な話題に満ち，読物的色彩に富むシリーズとなります．読者は，物理学を学習していく中で興味を抱くさまざまな話題を，“クローズアップ”の中にいくつも見つけ出すことができるに違いありません．“クローズアップ”が，主コースとともに多くの読者に受け入れられ，広範な分野の方々が物理学を習得する一助となれば幸いです．

牧　　二　郎
長　岡　洋　介
大　槻　義　彦

まえがき

熱力学では，熱，温度などという経験的にわかりきっているようでありながら，実体は不分明な概念に基づいて，本質を究明するすべのないまま，厳密な理論体系が完成した．そのうえ，エネルギー論，エントロピー論としては他分野の物理学を包みこむような総合性さえそなえている．またそれだけにその本質，実体（原子像）を究明しようとする願望も痛切となり，事実，気体（分子）運動論を突破口として，原子概念が想定され，いわゆる狂瀾怒涛の時代を経つつ，原子論の発展はすさまじいものとなって現代につながっている．もちろん熱力学の原子論的実体も解明された．

しかし，ボルツマンによる気体運動論の提起にたいしては，敏感にも，その根底にあるH定理（熱力学第二法則の原子像）における力学原理との矛盾性をつく声があげられた．それに答えるべくボルツマンが考えついたのがエルゴード性の問題である．その数学的表現には問題があったけれども，物理的にはすでに的を射ていた．気体運動論を契機として，やがて統計力学がそしてまた量子力学が発展するのであるが，このエルゴード性の問題は気体運動論のみでなく，統計力学の基礎をも支えるべき基本的問題であるにもかかわらず，物質科学における統計力学の有効性のめざましい実証によって，実証性重視の物理学

では，問題の理論的重要性に比して軽視されたきらいがある．古くエーレンフェスト夫妻の尽力以来，むしろ数学的色彩を濃くしたエルゴード性の研究は，数学者や数学的傾向の強い理論物理学者を中心とする力学的運動論のなかで，カオス論とも関連して，近来再興した感が深い．力学系の初期条件にたいする敏感性やストレンジ・アトラクタ（異様なアトラクタ）の認識は新鮮で，時代を抜く思想であるといってよいだろう．

本書はこの方面の研究のエッセンスを初心の物理学者に簡潔に紹介しようと試みるものであり，また関心を寄せる数学者に向けては，問題の背景にある物理について認識が深められる一助ともしたいという願望も抱くものである．未熟のため，誤記，誤解があるかとおそれている．ご叱正いただきたい．

年来の知己たる服部眞澄氏に協力を願い，討論を重ねて書きあげた．文字通りの合作である．その間，名古屋工業大学物理学教室のメンバーの方々にお世話になった．なかでも守屋健氏，蛭子博志氏らにはパソコン使用でたびたびご援助ご教示をたまわった．事務室で山田香代子氏に茶菓のもてなしを受け，方々との歓談で楽しい討論の機会にめぐまれたことも忘れがたい．深く感謝したい．しかしこの間，病気療養中の妻要子を喪う痛恨事にあった．服部氏の承認も得たので，神仏を信じない私であるが，本書を妻の霊（私のなかの要子）に捧げたいと思う．

1993年11月25日

中　野　藤　生

追記：野本久夫教授（愛知工業大学数学教室）にも有益な助言をたまわった．

目　　　次

1　前史——現象論から本質論へ

1.1　化学における原子概念と物理学における熱概念

今世紀初頭の統計力学に続く量子力学の発展によって原子論的物質観が確立されるにいたって，科学は革命的な発展をとげ，それに伴って技術にも根本的な変革が生じた．すでにラボアジェ(1743-1794)ら以来の永年にわたる近代的化学者たちの研究は，アリストテレス(BC 384-322)流の四元素説(すべての物質は，冷または熱と乾または湿との組合せでできている土，水，火，空から構成され，この組合せの入れ替えによって反応が起るとする)や練金術師的俗論の影響を克服して，次第に化学反応の根底に，原子的なものの存在を認めるようになっていったが，原子論的思考の深化が，化学の研究を越えて，科学全般とくに物理学に及ぶまでにはいたらなかった．しかし気体論におけるボイル(1627-1691)の粒子哲学は，後にはドルトン(1766-1844)の原子論へと発展し，化合物における倍数比例の法則や化学反応における定比例の法則として具体化されるようになった．さらにアボガドロ(1776-1856)にいたっては，1モルの気体中に含まれる分子の個数まで知られるようになり，化学の領域では，原子が単なる思弁に基づく仮説などではなく，確かな実在としてその存在感が次第に深まった．なかでも，メンデレ

ーエフ(1834-1907)らによる周期律(1869)に基づく元素の認識は，原子論そのものである現代化学へ通ずる大道を開くものとなった．

このように，化学においては原子の実在感が次第に確立していった時代にも，物理学においては，上記の気体の問題以外には，原子的実在が露呈するような顕著な物理学上の具体的事実はほとんど現れることはなく，むしろ，科学に先行して，熱機関に関する技術的発展が，産業革命に寄与するとともに，原子論的考察ぬきに熱の性質を解明する現象論的研究，すなわち熱力学の成立を促した．炭坑にたまる地下水を汲み出すポンプの能力が約 10m の深度を限界とすることが技術上の経験として知られるなど，技術が科学的理解に先行するのがその時代の注目される特徴であるが，動力機械として，ニューコメンの機関の改良によって時代を画したワットの蒸気機関もまた熱の科学の十分な発展を待つことなく，実践的に発展したのである．

ポンプの限界は，その形状，材質，工夫の如何にかかわりなく，一般的であって，原理的なものであることは，トリチェリ(1608-1647)の研究などによって大気の重さに他ならないとして明かになったのであるが，熱の本質の問題はそれ以上に深遠な問題であり，まず熱力学という精密な現象論が確立し，やがてその本質の問題を探究する原子論の発展が促され，ひいては物理学全体をおおいつくす大きな影響をもたらすにいたるのである．

1.2 熱　力　学

熱の本質については未解明のままでも，18 世紀の始ごろには，加熱によって膨張し冷却によって収縮する気体の性質を利用して，水蒸気を用いて仕事をさせる蒸気機関が知られるようになり，ニューコメンらによって実用化されるにいたった．水蒸気は膨張の際に外部に仕事をするが，膨張した水蒸気は冷却しな

ければならない．ニューコメンの機関では，冷却の際に気体を収容しているピストンまで冷えてしまって，ふたたびそれを加熱するのに大量の熱が必要になるという欠点があるため能率は低かった．ワット(1736-1819)はこの点を改良するために，別に冷却器を設けた．膨張した気体は冷却器に導かれて冷却器に水をかけて冷されるので，ピストンまでも冷されることはなくなり，大いに能率が高まった．加熱，冷却の過程は，熱の供給と除去とを伴い，その差額が仕事として利用されるのであるが，このこと自体が熱力学の第一法則の骨格に他ならない(エネルギーの問題)．ワットの認識がどのようであったかはともかく，さらに深遠な問題は，炉によって提供される熱のうち，どれだけが仕事として利用できるのかという問題(エントロピーの問題)であり，当時この問題が明確に自覚されることはなかった．供給した熱をすべて仕事として利用できるのか，またどれほど利用できるのか．この問題を自覚するとき，人は熱力学の第二法則に直面することになる．

このように，熱力学の根本問題はすべて蒸気機関という時代の変革を促した画期的技術のなかに潜んでいた．この問題の本質の基本的な解明に初めて手をつけたのはカルノー(1796-1832)で，彼は蒸気を加熱するだけでは続けさまに仕事させることはできないこと(カルノーの原理)に気づき，さらに熱の利用の限界を明かにした．加熱機(炉)から供給される熱量 Q_1 で熱せられたボイラー内の水が蒸発してピストンを動かし，ついでこの水蒸気は冷却機で冷水に熱 Q_2 を奪われて凝縮して水に戻る．この過程で Q_1 の一部 W が仕事として活用されるのであり，したがって $\eta=W/Q_1$ が熱の利用の割合つまり熱効率を表す．カルノーは高所から落下する水を利用して仕事をすることに類推を求め，それに伴って熱を熱素(元素の一種)とみなしたといわれる．それは正しくなかったが，彼の推論の大筋は的を射ていた．熱の働きには，物質を膨張させて仕事をさせる場合と，高温部分から低温部分へ伝わる(熱伝導)だけで何も仕事をしな

い場合とがあって，そのうち熱伝導は仕事をとりだすためには役立たない．だから，蒸気機関，一般的にいって熱機関の熱効率を上げるためには，熱伝導が起るのをできるだけ抑えることが大切である．しかしこれを完全になくすことは不可能であり，それを減じて0にした極限が効率の上限であることになる．

カルノーの考えたのはこのような極限であって，ピストン内の気体(熱力学では作業物質という)が炉(熱力学では抽象化して高温熱源という)から熱を受け入れるときにも，冷却器(低温熱源という)に熱を逃すときも，作業物質と熱源との間に温度差ができないような場合を想定したのである．ピストンに閉じこめる気体(作業物質という)として凝縮を起すめんどうな水蒸気ではなく，空気を想定することにして，次のような過程を考えた．まずピストンを高温熱源(温度 θ_1)に接触させて，内部の空気に熱 Q_1 を伝える．それによって空気は膨張するが，その温度が熱源と同じ θ_1 に保たれるように加減する(等温膨張)．ある程度で高温熱源との接触を絶って，さらに膨張させる(断熱膨張)．すると空気の温度は下るが，ちょうど低温熱源の温度 θ_2 に達したところで，ピストンを低温熱源に接触させて，空気を一定温度 θ_2 のもとで収縮させる(等温収縮)．この間に熱 Q_2 が空気から低温熱源に放出される．次いで熱源との接触を絶って，温度の上昇を伴いつつ，さらに収縮させ(断熱収縮)，空気の状態を元に戻す．このように膨張収縮を繰り返して一回りする変化あるいは過程を一般にサイクルというが，この場合のサイクルはとくにカルノー・サイクルとよばれる．膨張するときのほうが，収縮するときより圧力が大きいので，差引で外部に仕事ができることになる．カルノー・サイクルには，変化の間，ピストン内の空気をつねに熱平衡に保つという虚構がもちこまれている．そのため，図1.1に見られるように，PV 図上の閉曲線で表される．変化と熱平衡とは互いに矛盾することである．実際に変化が起れば，必ず熱平衡が破れるの

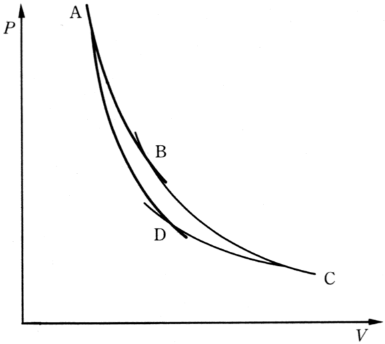


図1.1 カルノー・サイクル

で，カルノー・サイクルにおける変化は現実そのものではなくて，理想化概念もしくは極限概念である．変化が緩漫であればあるほど，カルノー・サイクルに近づき，その熱効率も極限としてカルノー・サイクルの値に達するということである．このような極限概念としての無限に緩漫な変化，過程を準静的変化，準静的過程という．カルノー・サイクルは準静的過程から成り立つ準静的サイクルである．カルノーは熱を物質のようにみなした(熱素説)ので，彼の推論は誤りも含んでいるが，全体としての方向は正しく，その後，クラウジウスが検討を加え，第二法則を導入(発見)することによって修正するにいたって，熱力学が完成された．

供給された熱 Q_1 のうち Q_2 は放出されて，その残り $W=Q_1-Q_2$ が仕事になるが，

$$Q_1=Q_2+W \tag{1.1}$$

と書き直すと，ピストン内の空気からみて，左辺は収入で右辺は支出である．熱も仕事もすべてエネルギーであると考えて，サイクルで空気の状態が元に戻るとき，エネルギーの収支の帳尻はちょうど合っている．このように熱も仕事と同じくエネルギーであるというのが第一法則の要である．カルノーも高温熱源だけでなく，低温熱源も不可欠であることを認識していた

が，彼は，Q_1 が高温熱源から低温熱源まで流れる間に仕事をするのは，高所の水が落下するときその質量を保ったまま位置のエネルギーを失い，その分だけ仕事ができるのと同じようであると考え，熱量を落下する水の質量に類似するものとみなしたから，エネルギー観が徹底せず，(1.1)の関係は曖昧になる．エネルギーにはいろいろな様式があって，様式はさまざまに変化しても(たとえば，ヘルムホルツの唱えたように，電磁的エネルギーも含まれる)，総量は常に保存されるのである．こういうエネルギー保存の法則が熱力学の第一法則である．熱利用の有効性は

$$\eta=\frac{W}{Q_1}=1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\zeta, \quad \zeta=\frac{Q_2}{Q_1} \tag{1.2}$$

によって与えられる．η を熱効率，ζ を熱比(文字通りにいえば無効率)という．η を高めるのが蒸気機関，さらには一般に熱機関の課題である．またカルノー・サイクルの熱効率，熱比が両熱源の温度の関数であり，カルノー・サイクルが最大の熱効率をもたらすことはすでにカルノーにも知られていた．

指導原理は以上の通りであるが，実務的には，理想としての虚構を現実化しなければならない．さもないと，サイクルが完了するのに無限に長い時間がかかる(つまり実現できない)．熱効率は最大でも，効率は最小，しかも 0 である．作業物質の温度を θ とすることにして，サイクルの過程を，等温膨張時には $\theta<\theta_1$ として，等温圧縮時には $\theta>\theta_2$ として進めるのである．こうすると，有限の時間で変化が進む．そのかわり多少とも熱伝導が起り，作業物質の熱平衡も破れ，熱効率は低下する．これが現実である．さらにいうと，ピストンを高温熱源に接触させて等温膨張させるとき，および低温熱源に接触させて等温圧縮させるときに，$\varepsilon\equiv\theta_1-\theta$，$\varepsilon'\equiv\theta-\theta_2$ を小さくすればするほど熱効率は増すのであり，$\varepsilon\to0$，$\varepsilon'\to0$ の極限がカルノー・サイクルである．したがってカルノー・サイクルの熱効率は実現できるわけではなく，現実の熱機関の熱効率の上限を与

えるものである．

もちろんカルノー・サイクルの熱効率 η，熱比 ξ は，高温熱源，低温熱源の温度が変れば値が変る．したがって θ_1，θ_2 の関数として

$$\eta=1-\zeta(\theta_1, \theta_2), \quad \zeta=\frac{Q_2}{Q_1}=f(\theta_1,\theta_2) \tag{1.3}$$

のように表される．温度 θ_3 の第三の熱源を追加して，カルノー・サイクルを二階建にする．つまり，上記のカルノー・サイクルを完了させた後，同じ作業物質にもう一度第二のカルノー・サイクルをやらせるのである．こんどは，θ_2 に高温熱源の役をさせ，熱 Q_2 を供給させる．ついで断熱膨張させた後，θ_3 に接触させて，それに熱 Q_3 を放出する．そのあとさらに断熱収縮させて，すべての過程を終了する．第二の熱源 θ_2 ははじめ熱 Q_2 を受け取るが，つぎには熱 Q_2 を放出するから，差引では，何の働きもないことになって，結論として，二階建カルノー・サイクルでは，第一の熱源(温度 θ_1)が熱 Q_1 を作業物質に提供し，第三の熱源(温度 θ_3)は熱 Q_3 を作業物質から受け取るという結果になる．したがってその熱比は $Q_3/Q_1=f(\theta_1,\theta_3)$ であり，それに対して第一，第二のカルノー・サイクルの熱比はそれぞれ

$$f(\theta_1, \theta_2)=Q_2/Q_1, f(\theta_2, \theta_3)=Q_3/Q_2$$

であるから，

$$f(\theta_1, \theta_3)=f(\theta_1, \theta_2)\cdot f(\theta_2, \theta_3)$$

が成り立つことがわかる．この関数関係を満たす 2 変数関数 $f(\theta, \theta')$ は適当な 1 変数関数 $\phi(\theta)$ を用いて，

$$f(\theta, \theta')=\frac{\phi(\theta')}{\phi(\theta)} \tag{1.4}$$

のように書き表される．

これまで，何もことわらないで自明のこととして用いてきた温度 θ は，経験温度といわれるもので，日常的にも用いられる水銀温度計やアルコール温度計の示す温度である．これは水

銀，アルコールなどの体積が温度とともに変化することを利用して，体積を計って，目もりには温度を刻んでいるのである．このように，経験温度は温度の関数である物理量を測定することによって得られる．金属などの電気抵抗を計るのもよい．温度領域によって適当なものが選ばれる．このような測定では，温度の本質については，何も考えていない．トムソン(後にケルビン卿の称号を授かる)は，クラウジウスによって第二法則が確立されると，(1.3)，(1.4)に基づいて，一々の物性に依拠する経験温度ではなく，この熱力学の法則そのものに根ざした基本的な温度を規定できることに気づいた．(1.4)に現れる $\phi(\theta)$ そのものを温度としたのである．もはや経験温度 θ の選び方には依存しないこの温度をあらためて $T\equiv\phi(\theta)$ と記すことにする．すると，(1.3)は，$T_1\equiv\phi(\theta_1)$，$T_2\equiv\phi(\theta_2)$ として，

$$\eta=1-\zeta,\quad \zeta=\frac{T_2}{T_1} \tag{1.5}$$

と書き直される．このような温度 T を熱力学的絶対温度とか，単に絶対温度とかとよぶ．その値は100°K，100Kなどと書き表される(KはKelvinのK)．絶対温度は熱効率の性格に照して，定符号でなければならず，高温ほど値が大きいためには，正でなければならない($T>0$)．物理学とくに熱力学では，温度といえば，絶対温度をさすのが普通であり，本書でも，それに従うことにする．

第二法則の数式化はさらに進められる．まず(1.3)，(1.5)を組み合わせて，準静的サイクルの場合に対して

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2}{T_1} \tag{1.6}$$

が導かれる．準静的でない現実の場合には，(1.6)の等号は不等号＞で置き換えられ，(1.6)の分母分子はすべて正であるから，一般には

$$\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}\leqq 0 \tag{1.7}$$

が成り立つことがわかる．不等号は現実のサイクルの場合に，

等号は準静的サイクルの場合に対応する．作業物質を主体にして考えると，Q_1 は受け取る熱量であるのに Q_2 は放出する熱量であって，(1.7)の表現はチグハグである．今後は，作業物質あるいは考察の対象となる体系が受け取る熱量として代数的に考えることにする．すると，$-Q_2$ は Q_2 と書き変えられ，したがって(1.7)は

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\leqq 0 \tag{1.8}$$

となる．

(1.8)はカルノー・サイクルのように四段階の過程から成るサイクルに関する関係であるが，これを一般化して連続的な過程から成る任意のサイクルに関する関係を導くことができる．少しずつ温度が違っている多数の熱源を想定して，相次ぐ温度の熱源の一対を選んで，図1.2に見られるように，PV 図上の面積が微小なカルノー・サイクルを考え，それらを次々に接続して，PV 図上をおおう．PV 面は無数の等温線と断熱線とで区切られて，図1.2のように，碁盤の目をゆがめたような網の目がはられる．等温線上の温度は階段的に次々に変っている．図1.2の PV 面に任意の準静的サイクルを表す曲線を描

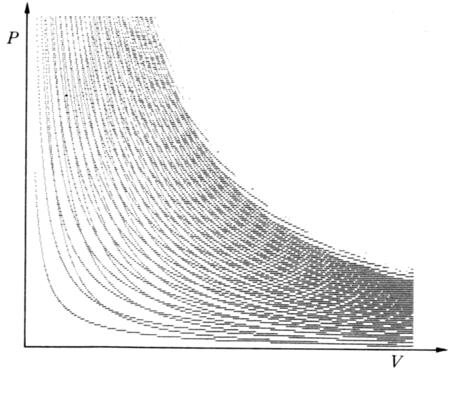


図1.2　等温線・断熱線図

くと，その内部は多数の網の目を含むが，これは，このサイクルがこれらの多数のカルノー・サイクルを次々に実施することと同等であることを表している．この網の目を無限に縮めるとともに，その数を無限に多くすることによって任意の準静的サイクルを論ずることができるのは，積分法の考え方に準ずるものである．まずこれらの網の目のカルノー・サイクルに対する(1.8)をすべて加え合せて

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leqq 0 \tag{1.9}$$

を導くことができる．カルノー・サイクルだけでなく，準静的でないサイクルも含めて，不等号もつけた．図1.2で上下に接し合うカルノー・サイクルでは，共有する等温線における変化の向きが互いに逆であって，一方では熱源から熱を受け取り，他方では同じ熱源に同量の熱を放出する結果，この熱源の働きは作業物質にもそれ自身にも何の影響も残さず，(1.9)の総和では，このサイクルの曲線の周辺上における熱源との間の熱のやりとりを取り入れるだけでよい．積分法にならって，網の目を無限に小さくするとともにその数を無限に増やしていくことによって，任意のサイクルに対して

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqq 0 \tag{1.10}$$

のように，閉曲線上の線積分の形の関係式が導かれる．T は作業物質が接触して熱を授受しあう熱源の温度を表すが，とくに準静的変化では，作業物質の温度とみなしてもよい．

(1.10)に基づいて，第二法則にふさわしい状態量が導かれ

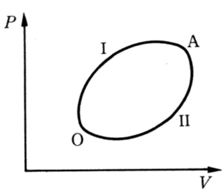


図1.3　エントロピーの定義

る．準静的変化(等号)の場合を考え，図1.3のように，任意の一対の状態O，Aを経過する閉曲線を描く．これについて(1.10)の等式のほうが成り立つのであるが，AからOへ向う過程では，作業物質と熱源との熱の出入りを逆にして(熱の符号を逆にしなければならない)，この過程をAからOへ向かう過程に読み換えると，

$$\int_{\mathrm{O(I)}}^{\mathrm{A}}\frac{\delta Q}{T}=\int_{\mathrm{O(II)}}^{\mathrm{A}}\frac{\delta Q}{T} \tag{1.11}$$

が導かれる．この等式は，状態OからAへ変化する過程IとIIとのどちらを採っても，(1.11)のような積分は値が変らないことを表している．IもIIもその道筋は特定に選ばれたわけではなく，任意であるのだから，準静的過程について求められる(1.11)の積分はO，Aについて定まった値を与え，したがって状態O，Aの関数であることが証明されたことになる．

Oを基準状態として，Oから任意の状態点Xまでの(1.11)の形の積分

$$S=\int_{\mathrm{O}}^{\mathrm{X}}\frac{\delta Q}{T} \tag{1.12}$$

は状態Xの関数であって，状態量を表す．Tは体系の温度である．これをエントロピーという．(1.10)から(1.11)を導くときには，過程IIは準静的過程であることがわかっていたが，もし過程Iの正体は未知であると，(1.12)を用いて(1.11)の右辺を書き直すことによって

$$\int_{\mathrm{O(I)}}^{\mathrm{A}}\frac{\delta Q}{T}\leqq S(\mathrm{A})-S(\mathrm{O}) \tag{1.13}$$

が導かれる．Tは一般に体系に接触して熱を授受する外界の温度である．この式は，一対の状態の間を結ぶ左辺の積分は，一般にその状態間のエントロピーの差よりも大きくはなりえないことを表している．とくに，変化が断熱的であると，$\delta Q=0$であるから，

$$S(\mathrm{A})\geqq S(\mathrm{O}) \tag{1.14}$$

となり，断熱過程ではエントロピーは減少しえないことがわか

る．現実の断熱過程ではエントロピーは増大し，ただ理想的な準静的過程の場合にだけ一定に保たれるのである．これをエントロピー増大の原理という．どのような変化も，それに参加する体系のすべてから成る全体系については断熱変化(過程)である．したがって全体系のエントロピーは準静的過程を除いては，一般に増加し，変化を元に戻すことは不可能である(エントロピーは減少できないから)．したがって準静的過程は可逆過程であるが，それ以外は一般に不可逆過程である．$T>0$ であることを使うと，状態A，Bが接近している極限で，(1.13)は

$$T\mathrm{d}S \geqq \delta Q \tag{1.15}$$

のように表される．左辺の T は一般に体系と接触して熱を授受しあう外界の温度である．熱力学の第二法則の数学的定式化は一応これに尽きている．

第一法則は熱エネルギーをも加えたエネルギー保存の法則に他ならないので，体系に供給される熱 δQ と仕事 δW (熱機関の考察では，たとえば(1.1)の場合のように，作業物質が外界にする仕事を W としたが，ここでは熱の符号の決め方と統一して，体系が外界にされる仕事を W とする．その結果，熱機関の場合とは仕事の符号が逆になる)とが体系の内部エネルギー E (体系全体の運動に基づく運動のエネルギーや体系全体の重心の位置に依存する位置のエネルギーなどを除いた体系の内部運動に基づくエネルギー．熱力学では，その内実を問わないが，原子分子などの微視的成分の運動エネルギーとこれら成分間の相互作用の位置エネルギーとである)の増加分になるから

$$\mathrm{d}E = \delta Q + \delta W \tag{1.16}$$

の関係式が成り立つ．膨張，収縮に伴う仕事は，外界の及ぼす圧力(外圧)P と体系の体積変化との積に等しく，仕事は全体では

$$\delta W = -P\mathrm{d}V + \delta A \tag{1.17}$$

と表される．δA は体積を一定に保持した場合の仕事である．

(1.16)，(1.17)を用いると，(1.15)から

$$\delta A \geqq \delta A_{\min} \equiv \mathrm{d}E - T\mathrm{d}S + P\mathrm{d}V \tag{1.18}$$

が導かれる．準静的変化における仕事 $\delta A_{\min}$ は δA の最小値を与え，T および P は体系と接触している外界の温度と圧力とを表す．もし

$$\delta A_{\min} = \mathrm{d}E - T\mathrm{d}S + P\mathrm{d}V > 0 \tag{1.19}$$

であれば，外部から少なくとも $\delta A_{\min}$ 以上の正の仕事(体積変化に伴う仕事以外の仕事)を加えない限り，体系に変化は起らないわけで，なにも干渉を加えない条件下では，体系の状態は安定であることになる．すなわち(1.19)は状態の安定性を表す条件を与える．第一法則と第二法則とが結合された(1.19)は熱力学の総合的な基本法則であると考えられる．

E を S および V の関数とみなし，(1.19)を S，V の微小な増分 $\mathrm{d}S$，$\mathrm{d}V$ に関するテーラー級数に展開して，2次で打ち切ると，

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} - T\right)\mathrm{d}S + \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P\right)\mathrm{d}V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\mathrm{d}S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\mathrm{d}S\mathrm{d}V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\mathrm{d}V^2\right) > 0 \tag{1.20}$$

が導かれる．任意な微小量 $\mathrm{d}S$，$\mathrm{d}V$ について(1.20)が成り立つためには，

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P \tag{1.21}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\mathrm{d}S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\mathrm{d}S\mathrm{d}V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\mathrm{d}V^2 > 0 \tag{1.22}$$

でなければならない．(1.21)は $(\partial E/\partial S)_V$ が外界の温度 T に等しいことを示しているが，T を体系の温度とみなして，内部エネルギー E を用いて，温度 T を与える表式であると考えてもよい．同様に，$-(\partial E/\partial V)_S$ は圧力 P を与える表式であると考えてもよい．(1.21)を用いると，(1.22)は，

$$\mathrm{d}T\mathrm{d}S - \mathrm{d}P\mathrm{d}V > 0 \tag{1.23}$$

とも書き表される．したがって，定圧もしくは定積のもとでは

$\mathrm{d}T\mathrm{d}S>0$，定温または定エントロピーのもとでは $\mathrm{d}P\mathrm{d}V<0$ であって，定圧熱容量 C_P，定積熱容量 C_V，定温圧縮率 χ_T，断熱圧縮率 χ_S に対して

$$C_P=T(\partial S/\partial T)_P>0,\quad C_V=T(\partial S/\partial T)_V>0 \tag{1.24}$$

$$\chi_T=-(\partial V/\partial P)_T/V>0, \chi_S=-(\partial V/\partial P)_S/V>0 \tag{1.25}$$

が成り立つ．これらの不等式は熱力学の第二法則の要請する普遍的関係であるが，ル・シャトリエ-ブラウンに従って次のように考えるときわめて常識的である．熱 $\delta Q=T\mathrm{d}S$ を加えると，温度が上昇して，さらに熱が加えられることを妨げようとする．同じように，加圧すると，収縮して，加圧がさらに進むのを妨げようとする．このことをル・シャトリエ-ブラウンの法則という．

ヘルムホルツ自由エネルギー F, ギブスの自由エネルギー G，エンタルピー H を

$$F=E-TS,\quad G=E-TS+PV,\quad H=E+PV \tag{1.26}$$

によって定義すると，(1.19)に基づいて，エントロピーと体積一定の条件下，温度と体積一定の条件下，また温度一定，圧力一定の条件下，さらにエントロピーと圧力一定の条件下で，それぞれ

$$\mathrm{d}E\leqq 0,\quad \mathrm{d}F\leqq 0,\quad \mathrm{d}G\leqq 0,\quad \mathrm{d}H\leqq 0 \tag{1.27}$$

が成り立つ．つまり熱力学的に実際に起る変化では，定エントロピー定積下では E が増大することはなく，定温定積下では F が増大することはなく，また定温定圧下では G が増大することはなく，さらに定エントロピー定圧下では H が増大することはない．したがって定エントロピー定積下では E が最小，定温定積下で F が最小，定温定圧下で G が最小，定エントロピー定圧下では H が最小である各状態では変化が起ることは不可能であって，各状態はそれぞれに安定であると断定できる．換言すれば，E，F，G，Hの各熱力学関数が最小であることが，それぞれの条件下における安定性の判定基準を与える．実際上 P と T とを一定に保つのが容易であって，他の条

件を設定するのは困難であるため，G を最小にする条件が実際的である．

各熱力学関数の準静的変化は(1.18)，(1.26)からわかるように

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_g \mu_g \mathrm{d}n_g \tag{1.28}$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \sum_g \mu_g \mathrm{d}n_g \tag{1.29}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_g \mu_g \mathrm{d}n_g \tag{1.30}$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \sum_g \mu_g \mathrm{d}n_g \tag{1.31}$$

のように表される．複数の成分から成る体系に対するこれらの表式で，n_g は g 番目の成分のモル濃度(単位体積に含まれる個数でもよい)であり，μ_g はその成分の単位モル(成分分子1個)の変化に伴うギブス自由エネルギーの変化を表し，化学ポテンシャル(温度が熱の出入りを規制する強度変数であるのに対して，g 成分の出入りを規制する強度変数)とよばれる．熱力学量はこのようなある種の性質の強さを表す強度変数と，物質の分量に比例する量的変数とに分類される．温度 T，圧力 P，化学ポテンシャル μ_g などは前者に，エントロピー S，体積 V，モル濃度 n_g などは後者に属する．量的変数でも，モル体積，モル・エントロピーなど1モル当りの量は強度変数である．1グラム当りの量，グラム体積，グラム・エントロピーでも同じである．エンタルピー H は化学平衡下の準静的定圧変化における発熱量を表し，化学反応の考察では利用価値が高い．

(1.28)を書き直して

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}E + \frac{P}{T}\mathrm{d}V - \frac{1}{T}\sum_g \mu_g \mathrm{d}n_g \tag{1.32}$$

とすると，ただちに

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial n_g} = -\frac{\mu_g}{T} \tag{1.33}$$

が導かれる．

1.3　気体運動論——統計力学への道

熱力学の理論は物質の現象論的本質をみごとに把握するものであるが，物質の実質にはまったく触れないだけに，第二法則を頂点として熱力学に不充足感が残るのは否めない．それに問題になる体系のエントロピー，自由エネルギーなどの熱力学関数(熱力学量)が温度と圧力(または体積)，さらに多成分系においては各成分のモル濃度などにどのように依存するのかというような問題については，何の解答も与えることができず，実験に待つほかない．物質の内実にかかわる必要性が痛感される．事実，熱力学一辺倒を唱えるエネルギー一元説派に対抗して，原子説派は物質の内実を問うことの必然性を主張した．なかでも，気体をとりあげてその分子運動論を展開したボルツマン(1844–1906)は，分子の運動の力学的，確率論的発展として，気体内の輸送現象を論ずるとともに，気体のエントロピー，ひいては物質一般に通ずるエントロピーの分子論的表式を見出した．物質の分子レベルにおける確率論的本質を解明したもので，物理法則そのものとしての確率性の登場はこれが最初であり，歴史的意義も深い．

気体の分子集団は，分布関数を用いて記述される．それは，分子の運動量 $\boldsymbol{p}$ と位置座標 $\boldsymbol{r}$，さらに時間 t の関数であり，$f(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}, t)$ と書き表される．個々の気体分子が外力 $\boldsymbol{F}$ に作用される以外は自由に運動しているものとすると，時刻 t における $\boldsymbol{p}$，$\boldsymbol{r}$ は，時刻 $t+\mathrm{d}t$ には，分子の質量を m として $\hat{\boldsymbol{p}} \equiv \boldsymbol{p} + \boldsymbol{F}\mathrm{d}t$, $\hat{\boldsymbol{r}} \equiv \boldsymbol{r} + \boldsymbol{p}\mathrm{d}t/m$ に移動する．個々の分子の状態は，$\boldsymbol{p}$ と $\boldsymbol{r}$ とを与えたら決るので，それらの直交成分 6 個を独立成分とする 6 次元空間の一点で表される．この空間を μ 空間といい，気体分子全体の状態は μ 空間における上記の分布関数によって表される(μ は分子の意味のギリシャ語の頭文字)．μ 空間において，点$(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r})$近傍の微小体積が$(\hat{\boldsymbol{p}}, \hat{\boldsymbol{r}})$に移っても

保存されることを考慮すると，これらの2点における分布関数の値は，互いに均衡しそうであるが，たまに起る分子間の衝突によってこの均衡は破られ，$\mathrm{d}t$ に比例する衝突による変化分だけくいちがい，

$$f(\hat{\boldsymbol{p}}, \hat{\boldsymbol{r}}, t+\mathrm{d}t)-f(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}, t)=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c \mathrm{d}t \tag{1.34}$$

のような関係が成り立つ．右辺における $\mathrm{d}t$ の前の因子は衝突による単位時間当りの変化率を表し，衝突項とよばれる．左辺には $\mathrm{d}t$ に関するテーラー展開を施した後，$\mathrm{d}t$ で割って，$\mathrm{d}t\to 0$ の極限をとると，ボルツマン方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c+\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_D \tag{1.35}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c=\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}'\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}_1' W(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}_1|\boldsymbol{p}', \boldsymbol{p}_1')(f'f_1'-ff_1)$$

$$=\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\int \mathrm{d}\Omega g\sigma(g, \theta)(f'f_1'-ff_1) \tag{1.36}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_D=-\frac{\boldsymbol{p}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}-\boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} \tag{1.37}$$

が導かれる．衝突項(1.36)は一対の分子の間の衝突による変化であるが，実は力学法則のみから導かれるわけではなく，「衝突数の仮定」とか「分子論的カオスの仮定」とかとよばれる確率論的仮定も要請されるのである．他方，流動項(1.37)は分子が外力 F の作用を受けて運動することによる μ 空間上の流れに基づく変化である．(1.36)で，$\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{p}_1'$ は分子対の衝突前後における運動量を表し，$W(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}_1|\boldsymbol{p}', \boldsymbol{p}_1')$ はそういう衝突が単位時間当りに起る割合を表す．f, f_1, f', f_1' はすべて分布関数を表すが，その独立変数のうち，$\boldsymbol{r}, t$ は共通で，運動量のみが違っていて，それぞれ $\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{p}_1'$ であるものの略記である．$\boldsymbol{r}, t$ が共通であるのは，衝突が分子の大きさほどの微小な領域で瞬間的に起るので，衝突前後のこれらの値の微小な差が分布関数に影響を及ぼさないからである．運動量とエネルギーとについては，衝突の力学に基づいて，保存則

$$\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}_1=\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{p}_1', \quad \varepsilon+\varepsilon_1=\varepsilon'+\varepsilon_1' \tag{1.38}$$

が成り立つ．$\varepsilon=\varepsilon(\boldsymbol{p})$ は運動量 $\boldsymbol{p}$ の分子の運動エネルギー $p^2/2m$ を表し，$\varepsilon_1, \varepsilon', \varepsilon_1'$ はその運動量 $\boldsymbol{p}$ をそれぞれ $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}', \boldsymbol{p}_1'$ に取り換えたものを表す．$W(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}_1|\boldsymbol{p}', \boldsymbol{p}_1')$ は (1.38)の関係が成り立たない限り，0 である．そのほか分子運動の可逆性と分子間ポテンシャルの反転対称性のために(かりに分子間ポテンシャルが反転対称性をもたない場合にも，分子の方位に規則性がないとして，方位の平均化を施すと，反転対称性が回復される)

$$\begin{aligned} W(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}_1|\boldsymbol{p}', \boldsymbol{p}_1') &= W(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}_1', \boldsymbol{p}') \\ &= W(\boldsymbol{p}', \boldsymbol{p}_1'|\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}_1) = W(\boldsymbol{p}_1', \boldsymbol{p}'|\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}) \end{aligned} \tag{1.39}$$

のような関係が成り立つ．また(1.38)から，分子対の間の衝突前後における相対速度 $\boldsymbol{g}, \boldsymbol{g}'$ の大きさ g は共通で，その方向

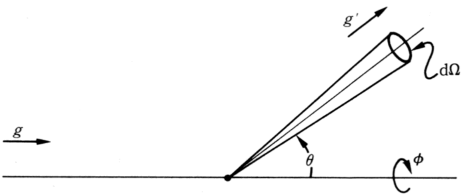


図 1.4　分子の衝突(相対運動)

だけが変化することがわかる．図 1.4 において，θ は衝突前の相対速度 $\boldsymbol{g}$ と衝突後の相対速度 $\boldsymbol{g}'$ との間の角度であり，ϕ は $\boldsymbol{g}$ と $\boldsymbol{g}'$ とによって決定される平面が，標的分子を貫く $\boldsymbol{g}$ に平行な直線を回転軸として，基準面からどれだけ回っているかを表す角度である．この回転軸を極軸として散乱方向を指定する方位角が θ であり，偏角が ϕ であるといってよい．$\mathrm{d}\Omega$ はこの散乱方向のまわりの無限小立体角であって，$\mathrm{d}\Omega=\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$ と表される．$\sigma(g, \theta)$ は衝突微分断面積とよばれ(量子力学では波動論的に散乱微分断面積という)，相対速度 $\boldsymbol{g}$ の大きさ g と θ との関数であり，分子間の相対運動において衝

突する相手を標的とみなした場合の標的の面積に当る．

ボルツマン方程式(1.35)，(1.36)，(1.37)に基づいて，気体内の輸送現象に関する物質定数，たとえば熱伝導率，粘性率など，また拡散率(二成分系に拡張することが必要だが，それは容易にできる)などの輸送係数を表す表式を導くことができるが，そのような実際的利用に留らず，ボルツマンはこの方程式に基づいて熱力学第二法則の分子論的根源を解明することに成功した．彼はまず，分布関数の汎関数として

$$H(t)=\int f(\ln f-1)\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} \tag{1.40}$$

と表される H 関数なるものを定義した．その時間変化率は f の変化に基づいており，

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=\int\frac{\partial f}{\partial t}\ln f\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} \tag{1.41}$$

のように表される．外力が働いていない一様な気体内に流れが生じていない場合には，分布の時間変化率は衝突項に等しいから，(1.41)中の $\partial f/\partial t$ に(1.36)の $(\partial f/\partial t)_C$ を代入すると，

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=-\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_1\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}'\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_1'\,W(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}_1'|\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}_i')\,(\ln f)(ff_1-f'f_1')\leqq 0$$

が導かれる． W について成り立つ(1.39)の関係を利用すると，逆衝突すなわち衝突の前後を逆にして，$\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}_1$ と $\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}_1'$ とを交換しても右辺の積分は不変であることがわかる．$\boldsymbol{p}$ と $\boldsymbol{p}_1$ とを交換すると同時に $\boldsymbol{p}'$ と $\boldsymbol{p}_1'$ とを交換しても不変であるから，もとの衝突すなわち順衝突と逆衝突のどちらについても，積分値を変えることなく，このような交換を施すことができる．そこでこれら四通りの積分表式をすべて加え合せて 4 でわることによって

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=-\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_1\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}'\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_1'\,W(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}_1'|\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}_1')\,\{\ln(ff_1)-\ln(f'f_1')\}(ff_1-f'f_1')/4\leqq 0 \tag{1.42}$$

導かれる．任意の実数対 x, x' に対する関係 $(x-x')(\ln x$

$-\ln x')\geqq 0$ が利用されている．(1.42)から，H 関数は衝突によって増大することは不可能であることがわかる．衝突項(1.36)に $\ln f$ ではなく，分子に関する物理量 Q を掛けて $\boldsymbol{p}$ について積分すると，衝突に基づく Q の変化率 $(\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t)_C$ が導かれる．結果は，(1.42)の被積分項に含まれる $\ln f$ を Q に取り換えたものに等しい．したがって被積分項には，$Q+Q_1-Q'-Q_1'$ が因子として現れ，$(\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t)_C=0$ の成り立つのは，Q が衝突に際して保存する衝突保存量である場合に限ることがわかる．その一次独立なものには，保存則(1.38)を満す運動量 $\boldsymbol{p}$ とエネルギー ε のほかに，分子の個数(分子に対して 1 を与えたらよい)が存在する．一般には，$\ell, p_x, p_y, p_z, \varepsilon$ の一次結合で与えられる．(1.42)では $\ln f$ が Q の役割を果しているので，等式が成り立つためには

$$\ln f=\alpha-\beta\varepsilon+\boldsymbol{\gamma}\cdot\boldsymbol{p} \tag{1.43}$$

でなければならない．分布関数が(1.43)を満すと，衝突項は 0 になる．したがって，この分布は定常状態の分布つまり定常分布である．ベクトル $\boldsymbol{\gamma}$ が 0 でない限り，気体は全体として一方向に流れている，あるいは容器ごと運動していることになる．静止している気体内の個々の分子の運動に注目するため，$\boldsymbol{\gamma}=0$ として，このような全体としての運動は除外することにすると，分布 f として

$$f_0=A\exp(-\beta\varepsilon)=n(2\pi mk_\mathrm{B}T)^{-3/2}\exp\left(-\frac{p^2}{2mk_\mathrm{B}T}\right) \tag{1.44}$$

が導かれる．この分布はマクスウェル分布とよばれ，流れのない気体の熱平衡状態を表す，熱平衡分布である．T を絶対温度として，$\beta=1/k_\mathrm{B}T$ であり，k_B はボルツマン定数とよばれる．以上を総括して

「H 関数は時間の経過とともに減少し，ついにはマクスウェル分布に到達して，変化がやむ」

という H 定理が成り立つ．したがって H 関数の $t=\infty$ における値，あるいは H 関数の長時間平均 $\bar{H}$ は，マクスウェル分布

に対するH関数に等しく，

$$\bar{H}=\lim_{t\to\infty}H(t)=\lim_{T\to\infty}\int_0^T H(t)\mathrm{d}t/T=H[f=f_0] \tag{1.45}$$

が成り立つ．

$S=-k_\mathrm{B}H$ は時間の増大関数であって，これをエントロピーとみなすと，H定理は熱力学第二法則にほかならない．こうしてボルツマンは第二法則の分子論的根底を突くことができた．マクスウェル分布は最大のエントロピーを与える分布であることもわかった．S ないし H の意味をさぐるため，分布を指定された気体の状態が分子論的にみて，どのような意味をもつのかを調べよう．考えやすいように，分子の状態を離散的だとして，状態 i にある分子の個数を n_i とする．状態 i は区別できない g_i 個の微視的状態から成るものと考える（g_i は量子力学における縮退度に当る）．この問題は g_i 個の箱に n_i 個の玉を入れるのにたとえられる．どの玉も g_i 通りの選択が許されるので，全体では

$$W=\frac{1}{N!}\frac{N!}{\prod_i n_i!}\prod_i g_i^{ni}=\prod_i\frac{g_i^{ni}}{n_i!} \tag{1.46}$$

通りの入れ方が存在する．これが各 n_i の指定によって決る気体の状態の多重度である．N は分子の総数であるが，第1式の分母 $N!$は不可解であり，説明を要する．量子力学の発展とともに明かになった量子統計法によると，物質の基本粒子である素粒子については，同一の素粒子相互を識別することは原理上許されない．したがって，「どの粒子がどの状態にあるか」という設問は意味をなさず，「どの状態に何個の粒子が存在するか」という設問でなければならない．また，一つの状態に存在しうる粒子の個数は0または1に限定されるフェルミ統計法と，いかなる個数も許されるボ-ズ統計法とが存在し，それ以外にはない．(1.46)では，量子統計法は考慮されていないものの，ただ粒子の識別を排除する量子統計法の基準に合せて，数え過ぎを埋め合せるように，順列 $N!$で割ったのである．多

重度は量子統計法では

$$W=\prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!} \tag{1.47}$$

$$W=\prod_i \frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!} \tag{1.48}$$

と数えられる．(1.47)はフェルミ粒子，(1.48)はボーズ粒子に対して成り立つ．$n_i \ll g_i$ であると，(1.47)，(1.48)は事実上どちらも古典統計法の(1.46)に等しくなる．

ボルツマンはエントロピー S を多重度 W と結びつけ，

$$S=k_{\mathrm{B}}\ln W \tag{1.49}$$

と仮定した．これをボルツマンの公式という．この式に(1.46), (1.47), (1.48)を代入し，$g_i \gg 1, n_i \gg 1$ として計算すると，マクスウェル統計(古典)，フェルミ統計，ボーズ統計に対してそれぞれ

$$S=-k_{\mathrm{B}}\sum_i g_i f_i(\ln f_i-1) \tag{1.50}$$

$$S=-k_{\mathrm{B}}\sum_i g_i[f_i\ln f_i+(1-f_i)\ln(1-f_i)], \tag{1.51}$$

$$S=-k_{\mathrm{B}}\sum_i g_i[f_i\ln f_i-(1+f_i)\ln(1+f_i)], \tag{1.52}$$

が導かれる．$f_i=n_i/g_i$ は状態群 i に属する各単一状態当りの平均粒子数である．(1.50)で，$g_i=\mathrm{d}^3p$ として，運動量 $\boldsymbol{p}$ に関する積分に書き換えると，$H=-S/k_{\mathrm{B}}$ に対して(1.40)が導かれる．同様にして，(1.51), (1.52)からもフェルミ統計，ボーズ統計の各場合におけるH関数の積分表式が導かれ，H 定理も証明される．

分布関数 f を用いて表された体系の粒子総数 N と全エネルギー E，

$$N=\sum_i g_i f_i, \quad E=\sum_i g_i f_i \varepsilon_i \tag{1.53}$$

の値が指定されている場合に，エントロピー(1.50), (1.51), (1.52)を最大にするような分布は

$$f_i=\exp[\beta(\mu-\varepsilon_i)] \tag{1.54}$$

$$f_i=\frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_i-\mu)]+1} \tag{1.55}$$

$$f_i=\frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_i-\mu)]-1} \tag{1.56}$$

によって与えられる．μ は化学ポテンシャルである．(1.55)はフェルミ分布，(1.56)はボーズ分布とよばれる．$\beta\mu\to-\infty$ の極限では，どちらもマクスウェル分布(1.54)になる．

以上のように，分子の運動法則に基づいてエントロピーの単調増大性，したがってまた熱力学における不可逆性が導かれたことに対して，間もなく力学における運動法則の本質との矛盾が問われることになった．まずロシュミットは「逆戻り異論」なる批判を呈した．ニュートンの運動方程式で，速度を逆転し，同時に時間の向きも逆にすると，方程式は不変のままに保たれる．このことから，速度はどの瞬間にも元の運動とは逆で，もときた軌道を後戻りする運動が可能であることがわかる．このことから考えると，H 定理が，分子の力学に基づいて導かれたものである限り，H 関数が単調に減少する運動があるならば，すべての分子の速度が逆転して，軌道を逆にたどる運動では，H 関数も元の運動の際の変化を逆にたどることになって，単調に増大するはずであるというのである(分布 f も，したがって H 関数も運動量の偶関数であるとする)．ずっと後には，ゼルメロが「再復帰異論」に立って批判した．ポアンカレによると，すべての力学的運動は多重周期的な性格をもち，十分長時間たった後には，最初の状態点の近くに戻ってくる(ポアンカレ・サイクル)．この定理に基づいて H 関数は減少しただけ，いつかは増大しなければならないことをゼルメロは指摘したのである．これらの峻烈な批判に対する回答にあたって，ボルツマンは，彼の理論は力学に準拠するだけではなく，確率論的要素を含んでいて，これらの批判は当らないとした．

力学法則のみに準拠するとどうなるのか．二つの分子の間にある分子間力がはたらくような気体の場合に，確率過程論にお

ける一体確率に相当する上述の分布関数 $f(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}, t)$ の時間的変化のようすを力学的に正確に追求するためには，$\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}$ のほかに，もう一つの分子の運動量と位置座標 $\boldsymbol{p}_1$，$\boldsymbol{r}_1$ を用いて，二体確率に相当する二粒子分布関数 $f_2(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t)$ を導入することが必要になる．さらにまた，二体分布 f_2 の運動を論ずると，さらに三体分布 f_3 が関与してくる．このようにして，f_n の運動には f_{n+1} が関与し，次々に連鎖となって，ついには気体に含まれる総数 N 個の分子すべての運動量 $\boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N$, 位置座標 $\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N$ に依存する N 体分布関数 $f_N(\boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N, t)$ にいたって閉じるのである．f_N に対する運動方程式が f_N だけで閉じており，それで完結しているのはいうまでもなく，

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\boldsymbol{p}_i}{m}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \boldsymbol{F}_i\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right) + \sum_{i\neq j}^{N}\sum^{N}(\nabla\phi)_{ij}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} \tag{1.57}$$

と書き表される．ただし $\phi(\boldsymbol{r})$ は分子間距離 $\boldsymbol{r}$ の関数としての分子間ポテンシャル，$-\nabla\phi$ は分子間力を表す．$-(\nabla\phi)_{ij}$ は分子間距離 $r = r_{ij} \equiv |r_i - r_j|$ の分子対 i，j の間に働く分子間力である．$\boldsymbol{F}_i$ は分子 i に働く外力である．(1.57) はリウヴィル方程式とよばれる．各 $f_n(n<N)$ に対するいわば段階的運動方程式は，リウヴィル方程式において，大きい番号の運動量，位置座標から順番に積分して消去して得られる．これらはそれを論じた人々(ボルン，ボゴリューボフ，グリーン，カークウッド，イボン)に徴して，BBGKY 方程式とよばれることがある．

ボルツマン方程式における衝突項は，$f_1(=f)$ に対する運動方程式における f_2 を含む項から，確率論的な仮定(衝突数の仮定または分子論的カオスの仮定)のもとに導かれることになる．衝突の前後の瞬間における確率的考察(一種の平均化)によって，f_2 は衝突する二つの分子に関する f の積にすりかえられており，ボルツマン方程式は純粋の力学的方程式ではなく，一種の確率論的方程式と考えられなければならない．

リウヴィル方程式では，ボルツマン方程式の場合の μ 空間に代って，気体全体の状態を表す Γ 空間が考察の対象になる．Γ 空間というのは，分子の総数を N とすると，$6N$ 次元の空間であって，空間内の点は N 個の分子の位置座標 $3N$ 個と運動量の成分 $3N$ 個とによって与えられる．上記のリウヴィル方程式はこの空間に関するものであり，f_N は Γ 空間における分布関数に他ならない．力学の原理のみから導かれたリウヴィル方程式によると，Γ 空間全体にわたる $-f_N \ln f_N$ の積分によって与えられるエントロピー(この表式は，μ 空間におけるエントロピー(1.49)と同様な考え方を Γ 空間に適用することによって導かれる)は，情報が完全に保持されることに相応して，時間的に一定に保たれることがわかる．

ロシュミットやゼルメロの異論提起に促されて，不可逆性を原理とする熱力学と，可逆性を原理とする力学との間の矛盾が浮きぼりになって，力学的体系の時間的発展が終局的には熱平衡に相当する状態に達するものかどうかが問われ，エルゴード問題という物理学的，数学的課題が誕生することになる．本質をついたロシュミットらの鋭い批判に，ボルツマンはさらに考察の深化を迫られるが，H 定理そのものの追究のかわりに，もっと基本的な Γ 空間における分布の確率論的考察に着目して，エルゴードなる概念を導入するにいたった．ボルツマンは，マクスウェルのいう「力学的体系の状態は時間的発展において，いつかは最初のエネルギーで決るエネルギー一定の曲面上のすべての状態点を通過する」ことに照して，この曲面上で一定の値をもつ確率分布を考え，この分布によって表される体系の全体をエルゴードと名づけた．これはすぐ後に述べるミクロカノニカル分布，ミクロカノニカル・アンサンブルに他ならない．前提としたマクスウェルの言明は，このままでは1次元以上では数学的に成り立たず，ボルツマンの考察は不十分であるが，問題の本質はついており，後にエルゴード定理とよばれるようになる(エルゴードとは，ギリシャ語のエルゴンとオー

ドとの組合せであり，前者は仕事，後者は路の意味である）．このようなエルゴードの問題の解決を数学的課題として残したまま，やがて，ボルツマンの気体運動論を先駆とする，熱平衡状態の物性に関する統一的理論である統計力学が発展するにいたった．なかでも，今日ギブス・アンサンブル(Gibbs' ensemble)とよばれている，ギブス(J. W. Gibbs, 1839-1903)の導入した Γ 空間上に分布する多数の同等な体系の集合は重要である．とくに，上にも述べた，等エネルギー面上に一様に分布するミクロカノニカル・アンサンブルとともに，温度が一定な体系を表すカノニカル(canonical)分布

$$P_i \propto \exp(-\beta E_i),\ \beta = (k_B T)^{-1} \qquad (1.58)$$

あるいは，それにしたがって分布するカノニカル・アンサンブルが重要である．P_i は状態 i の確率分布を表し，E_i はこの状態のエネルギーを表す．カノニカル分布は，この体系 A が熱浴 B（環境と考えられる）と接触して，合成系 A+B としては，ミクロカノニカル・アンサンブルを形成する場合に，体系 A の従う分布である．もっとも巨視的体系のように，十分自由度の大きい体系では，カノニカル分布における平均値を中心とする分布の広がりは，平均値に比べて無視できるほど(粒子総数を N として，平均自乗偏差が平均値の $N^{-1/2}$ 倍程度)であるから，ミクロカノニカル分布の近似的表現とみなすこともできる．

熱浴とともに物質浴の存在(あるいはまた化学反応)も考えると，大カノニカル(grand canonical)分布

$$P_i \propto \exp\left(-\beta E_i - \sum_g \xi_g n_{gi}\right) \qquad (\xi_g = -\beta\mu_g) \qquad (1.59)$$

が導かれる[(1.28)～(1.32)参照]．μ_g は化学成分 g の化学ポテンシャルを，n_{gi} は体系の状態 i における化学成分 g の個数を表す．

カノニカル分布や大カノニカル分布に基づいて，熱平衡状態における各種物質の性質の解明が進められるとともに，量子論

の誕生と発展が促され，それらがあいまって高度の現代的物質観が形成されるにいたり，それに基づく技術の革命的進歩もいちじるしい．このような歴史的発展のなかでエルゴード問題に対する多数の物理学者の関心は次第に薄れていったが，エーレンフェスト夫妻(P. Ehrenfest, 1880–1933 ; T. Ehrenfest)らによって，この問題が数学的に整備されて，数学者の関心も集るようになった．近年にいたっては，急速な計算機の進歩にともなう計算機実験の画期的な示唆に基づく新しい視点のもとに，エルゴード問題の研究は再興し，新しい発展をとげるにいたった．

1.4　流体力学方程式，輸送係数，エントロピー生成と変分原理

(1.35)と(1.36)，(1.37)とによって構成されるボルツマン方程式は熱平衡状態の成立に関して洞察を深めるのに役立つが，本来は，輸送現象の考察が目的であって，熱平衡の論議はその前提となるものである．衝突の際の保存量 $1, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{\varepsilon}$ を次々に(1.35)に掛けたのちに，$\boldsymbol{p}$ に関して積分することによって分子数密度 n，運動量密度 $nm\boldsymbol{v}$，エネルギー密度 U の時間変化を表す平均値方程式が導かれる．これは運動量 $\boldsymbol{p}$ に関する詳細な情報をわずか三つの衝突保存量の平均値の情報に削減することに相当し，その結果として，ゆるやかな巨視的時間変化を記述する流体力学方程式

$$\frac{\partial n}{\partial t}+\nabla\cdot(n\boldsymbol{v})=0, \tag{1.60}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(nm\boldsymbol{v})+\nabla\cdot\boldsymbol{\Pi}=n\boldsymbol{F}, \tag{1.61}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}U+\nabla\cdot\boldsymbol{W}=n\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{F} \tag{1.62}$$

が導かれる．ここに現れる巨視的局所量はいずれも $\boldsymbol{p}$ に関する積分として

$$n=\int f\,\mathrm{d}^3p,\quad nm\boldsymbol{v}=\int \boldsymbol{p}f\,\mathrm{d}^3p,\quad m\boldsymbol{\Pi}=\int \boldsymbol{pp}\,\mathrm{d}^3p,$$
$$U=\int f\varepsilon\,\mathrm{d}^3p,\quad \boldsymbol{W}=\int f\varepsilon(\boldsymbol{p}/m)\,\mathrm{d}^3p \tag{1.63}$$

によって定義される．$\boldsymbol{v}$ は流速，$\boldsymbol{\Pi}$ は運動量流束または応力テンソル，$\boldsymbol{W}$ はエネルギー流束に該当するが，$v\neq 0$ の場合には，$\boldsymbol{\Pi}$，U，$\boldsymbol{W}$ はいずれも局所的な分子の熱運動に基づく部分，

$$P=\int \boldsymbol{pp}f\,\mathrm{d}^3\hat{\boldsymbol{p}}/m,\ u=\int \hat{\varepsilon}f\,\mathrm{d}^3\hat{\boldsymbol{p}},\quad \boldsymbol{Q}=\int \hat{\varepsilon}\,\hat{\boldsymbol{p}}\,\mathrm{d}^3\hat{\boldsymbol{p}}/m \tag{1.64}$$

と，流体としての巨視的な流れに基づく部分とに分かれ，

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{\Pi}=P+mn\boldsymbol{vv},\ U=u+nmv^2/2,\\&\boldsymbol{W}=\boldsymbol{Q}+(nmv^2/2+u)\boldsymbol{v}+\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{P}\end{aligned} \tag{1.65}$$

と表される．$\hat{\boldsymbol{p}}=\boldsymbol{p}-m\boldsymbol{v}$ は流れに乗った座標系から見た，いわば熱運動の運動量，$\varepsilon=\hat{\boldsymbol{p}}^2/2m$ は同じくエネルギーである．

気体や液体のような流体は等方的であるから，応力テンソル $\boldsymbol{\Pi}$ と速度勾配との間や，熱流 $\boldsymbol{Q}$ と温度勾配との間の関係は，直交成分を用いて

$$\begin{aligned}&P_{ij}=P\delta_{ij}-\eta(\nabla_i\boldsymbol{v}_j+\nabla_j\boldsymbol{v}_i-2\delta_{ij}\nabla\cdot\boldsymbol{v}/3),\\&Q_i=-\kappa\nabla_iT\end{aligned} \tag{1.66}$$

のように表される．Pは熱平衡での圧力あるいは静水圧，η は粘性率，$\boldsymbol{\kappa}$ は熱伝導率を表す．(1.65), (1.66)を用いると，(1.61), (1.62)はもっと具体的に書き直される．とくに(1.62)に由来するナヴィエ-ストークスの方程式

$$nm\left(\frac{\partial v}{\partial t}+v\cdot\nabla v\right)=-\nabla P+\eta\left(\nabla^2v+\frac{1}{3}\nabla\nabla\cdot v\right)+nF \tag{1.67}$$

は流体力学における基本的な運動方程式とされ，気体や液体の流体としてのふるまいを考察する重要な手段を与える．これらの流体力学方程式に含まれる各種の輸送係数(運動係数ともよばれる)を定めるのにもまたボルツマン方程式が重要な手段となる．

輸送係数は，各種の外場ないし外力によって熱運動に引き起される流れ(流束)を，原因である外場に比例するものとみなした際の比例係数であり，外場の線形効果を表す量である．それを求めるには，ボルツマン方程式は外場の影響に関して線形化されなければならない．分布関数fを局所的熱平衡分布とそれからの外れとに分けて，

$$f=f_{\mathrm{e}}-\frac{\partial f_{\mathrm{e}}}{\partial \varepsilon}\phi \tag{1.68}$$

と表して，ϕ を分布関数に現れる線形効果とみなす．流動項(1.37)に対しては，熱平衡分布 f_0 を代入するだけでよい．そうすると，外場の影響は，粒子に作用する外力(重力や，分子が電荷をもつ場合には，電場や磁場など)としてだけではなく，温度の勾配などとしても寄与することがわかる．f_{e} は静水状態のマクスウェル分布(1.44)ではなく，(1.43)の表式で，局所的温度 $T=(k_{\mathrm{B}}\beta)^{-1}$ や分子流体の局所的流速 $\boldsymbol{v}=\boldsymbol{\gamma}k_{\mathrm{B}}T$ などが空間的，時間的にゆるやかに変化するとみなしたものである．そのような f_{e} を(1.35)に代入し，外場によるゆるやかな時間空間的変化

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_E\equiv\left(\frac{\partial f_{\mathrm{e}}}{\partial t}\right)_D-\frac{\partial f_{\mathrm{e}}}{\partial t} \tag{1.69}$$

を流体力学方程式(1.60),(1.61),(1.62)を利用して整理することによって，外場の効果に関する線形近似における分布の時間変化率として

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_E=-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}X \tag{1.70}$$

$$X=\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{\pi}\cdot\boldsymbol{B} \tag{1.71}$$

が導かれる．ただしベクトル $\boldsymbol{A}$ は温度勾配，$\boldsymbol{B}$ は速度勾配に基づく外場であるが，$\boldsymbol{q}$ は熱流ベクトル，$\boldsymbol{\pi}$ は応力テンソルなどの，いわゆる流束量であり，(1.64)で現れた熱運動の運動量 $\hat{\boldsymbol{p}}$，エネルギー $\hat{\varepsilon}$ を用いて，それぞれ

$$q_x=\left(\hat{\varepsilon}-\frac{5}{2}\right)\frac{\hat{p}_x}{m},\ \pi_{xy}=\frac{\hat{p}_x\hat{p}_y}{m},\ \pi_{xx}=\frac{\hat{p}_x{}^2}{m}-\frac{2}{3}\hat{\varepsilon} \tag{1.72}$$

$$A_x=-\frac{\nabla_x T}{T},\ B_{xy}=-\frac{\nabla_x v_y+\nabla_y v_x}{2} \tag{1.73}$$

などによってその直交成分が与えられる．

(1.68)を衝突項(1.36)に代入すると，流動項の場合とは違って，f_e の寄与はなく，$\boldsymbol{\phi}$ の線形近似での寄与が

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c=\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}L\phi \tag{1.74}$$

のように表される．f_0 はマクスウェル分布(1.44)を表し，$\boldsymbol{\phi}$ に作用する衝突演算子 L は

$$L\phi=L\phi(p)=\beta\int d^3\boldsymbol{p}\int d\Omega g\sigma(g,\theta)f_0(\boldsymbol{p})$$
$$(\phi+\phi_1+\phi'-\phi_1') \tag{1.75}$$

によって与えられる．(1.70)と(1.74)との和を0と等置することによって線形近似のボルツマン方程式

$$L\phi=X \tag{1.76}$$

が導かれる．1，p，ε など，衝突の際の保存量に対しては

$$L1=L\boldsymbol{p}=L\varepsilon=0 \tag{1.77}$$

が成り立つ．$\boldsymbol{\phi}$ の時間的変化も考えに入れるためには，(1.77)は

$$\frac{\partial \phi}{\partial t}+L\phi=X \tag{1.78}$$

のように修正されなければならない．(1.71)に見られるように，外場の寄与 X には外力 $\boldsymbol{F}$ が含まれていないことが注目される．$\boldsymbol{F}$ はすでに0次の項 f_e の決定に寄与して，流体力学方程式(1.61),(1.68)に含まれているのである．この特徴は運動量が衝突の際の保存量であることに基づいている．

分布関数について(1.68)によって定義された関数 $\boldsymbol{\phi}$ のたぐいの関数について

$$(\phi,\psi)=\int d^3\boldsymbol{p}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\phi(\boldsymbol{p})\psi(\boldsymbol{p}) \tag{1.79}$$

によって内積を定義すると，(1.75)で定義された衝突演算子 L に関して，

$$(\phi, L\psi)=\beta\int d^3\boldsymbol{p}\int d\Omega g\sigma(g,\theta)f_0(\boldsymbol{p})$$

$$(\phi+\phi_1+\phi'-\phi_1')(\psi+\psi_1-\psi'-\psi_1')/4 \qquad (1.80)$$

が導かれ，自己共役性および負値性

$$(\phi, L\psi)=(\psi, L\phi),(\phi, L\phi)\geqq 0 \qquad (1.81)$$

が成り立つことがわかる．(1.81)に基づいて，以下のようなUKS(梅田-Kohler-Sondheimer)変分原理が成り立つ．

[I] 付加条件$(\psi, L\psi)=(\psi, X)$のもとで

$$(\psi, L\psi)=\mathrm{Max}, \qquad (1.82)$$

[II] $2(\psi, L\psi)-(\psi, X)=\mathrm{Max},$ (1.83)

[III] $\dfrac{(\psi, X)^2}{(\psi, L\psi)}=\mathrm{Max}.$ (1.84)

[I]，[II]，[III]のそれぞれの最大条件を満足する関数ψはいずれも線形ボルツマン方程式(1.76)の解である．逆に後者の解は変分原理[I]，[II]，[III]のいずれをも満す．これら三種の変分原理はみな同等であり，また線形ボルツマン方程式と同等である．最大値はXの平均値(測定値)に等しい．$\boldsymbol{A}$，$\boldsymbol{B}$などを適当に選ぶことによって，各種の輸送係数が求められる．

変分原理

[III′] $\dfrac{(\psi, L\psi)}{(\psi, X)^2}=\mathrm{Min}.$ (1.85)

の解はその逆数を与える．

これらは，自己共役性と非負値性(1.81)に基づいて証明される．以下の証明では，常に$\boldsymbol{\phi}$を線形ボルツマン方程式(1.76)の解とする．まず

$$(\phi-\psi, L(\phi-\psi))$$
$$=(\phi, L\phi)-2(\psi, L\phi)+(\psi, L\psi)\geqq 0 \qquad (1.86)$$

において，右辺第2項中の$L\phi$をXで置き換え，(1.82)における付加条件を用いると，$(\psi, L\phi)=(\psi, L\psi)$が導かれ，これを(1.86)に代入すると，[I]が証明される．

$\boldsymbol{\phi}$が(1.76)の解であることを用いると，(1.86)は$2(\phi, X)-(\phi, L\phi)-[2(\psi, X)-(\psi, L\psi)]\geqq 0$と書き改められ，[II]が証

明される．コーシー-シュヴァルツの不等式$(\phi, L\phi)(\psi, L\psi) \geqq (\psi, L\phi)^2$と$(\phi, L\phi)=(\phi, X)$とを用いると，[III]が証明される．

UKS変分原理には重要な物理的意味がある．エントロピーに対する表式(1.50)の時間的変化は分布関数fの変化に基づき，

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{B}}\int \mathrm{d}^3p\int \mathrm{d}^3r\frac{\partial f}{\partial t}\ln f \tag{1.87}$$

によって与えられる．(1.50)における総和はμ空間における積分に書きかえた．$\partial f/\partial t$に衝突項(1.74)，外場の効果を表す(1.70)を代入すると，UKS変分原理に現れた量を用いてそれぞれ

$$\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right)_C = \frac{(\phi, L\phi)}{T}, \tag{1.88}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right)_D = -\frac{(\phi, X)}{T} \tag{1.89}$$

のように表されることがわかる．衝突項は体系に内在する固有の過程である分子間の衝突に基づく変化であり，$(\mathrm{d}S/\mathrm{d}t)_C$はそれによって体系内に生成されるエントロピーであるので，エントロピー生成とよばれる．

金属，半導体など導体における輸送現象を解明するために，ブロッホは伝導電子を気体分子のようにみなして，ボルツマン方程式を適用した．衝突項を導くのには，量子力学における摂動論のボルン近似で求めた遷移確率を利用した．このように，半古典論，半量子論的見地から電子気体に転用されたボルツマン方程式は，よくボルツマン-ブロッホ方程式とよばれる．電気伝導率やジュール熱の問題では，後ほど述べるようにUKS変分原理の意義が分りやすい．(1.68)では，f_{e}を局所平衡に対するフェルミ分布と解しなければならない．すなわち，フェルミ分布(1.55)において，$T=(k_{\mathrm{B}}\beta)^{-1}$および$\mu$を空間的に変化する局所温度，局所化学ポテンシャルとみなすのである．後出の衝突項(1.94)に見られるように，衝突の際に保存するの

は，1と $\boldsymbol{\varepsilon}$ だけで，運動量 $\boldsymbol{p}$ は保存しないから，(1.43)で $\boldsymbol{\gamma}=0$ したがって $\boldsymbol{v}=0$ であり，f_e は局所平衡フェルミ分布(1.55)であって，β, μ が場所に依存する．この分布では W も 0 であって，(1.60)，(1.62)によって $\partial n/\partial t=0, \partial U/\partial t=0$ となる．分布関数の時間変化は(1.68)の線形項 $\boldsymbol{\phi}$ にもちこされる．流動項に f_e を代入すると，線形近似では

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_D=-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}X, \tag{1.90}$$

$$X=\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{X}_1+\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{X}_2 \tag{1.91}$$

が導かれる．ただし $\boldsymbol{j}$ は電流密度，$\boldsymbol{q}$ は熱流密度を表すベクトルで，$\boldsymbol{X}_1$，$\boldsymbol{X}_2$ はそれぞれに対応する外場であって，

$$\boldsymbol{j}=-e\boldsymbol{v}_k, \boldsymbol{q}=(\varepsilon_k-\mu)\boldsymbol{v}_k, \tag{1.92}$$

$$\boldsymbol{X}_1=\boldsymbol{E}+\frac{1}{e}\nabla\mu, \boldsymbol{X}^2=-\frac{\nabla T}{T} \tag{1.93}$$

などのように表される．

衝突項を論ずる際には，電子が不純物，フォノン(熱平衡に保たれるとする)によって散乱される場合には，衝突項は波数 k の電子状態のフェルミ分布を f_k
として

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_C=\sum_k W_{k,k'}\delta(\varepsilon_k-\varepsilon_{k'})(f_{k'}-f_k) \tag{1.94}$$

のように表される．ε_k は波数 k の状態のエネルギーである．運動量 $p=\hbar k$ は散乱によって変化し，保存されない．$W_{k,k'}$ は単位時間当りの遷移確率を表し，ボルン近似では，不純物原子やフォノンに基づく摂動ハミルトニアン H' の行列要素 $(k|H'|k')$ を用いて

$$W_{k,k'}=\frac{2\pi}{\hbar}|(k|H'|k')|^2 \tag{1.95}$$

によって与えられる．

(1.68)では，$f_e=f_0$ (平均温度，平均化学ポテンシャルのフェルミ分布)としてよく，それを(1.94)に代入すれば，(1.75)によって定義される衝突演算子 L の作用は

$$L\phi=\sum_{k} W_{k,k'}\delta(\varepsilon_k-\varepsilon_{k'})(\phi_k-\phi_{k'}) \tag{1.96}$$

によって与えられる．これと ψ との内積

$$(\phi, L\psi)=\sum_{k}\sum_{k'} W_{k\cdot k'}\delta(\varepsilon_k-\varepsilon_{k'})(\phi_k-\phi_{k'})(\psi_k-\psi_{k'})/2 \tag{1.97}$$

について，自己共役性，非負値性(1.81)が成り立つことは明かである．

(1.90)と(1.94)との和を0に等しいとすると，(1.76)が導かれる．ただし衝突演算子は(1.96)によって，外場の効果を表すXは(1.91)によって与えらえる．衝突の際，運動量が保存される気体運動論の場合と違って，Xには外力の寄与$\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}$も含まれている．

体系内の温度が一定で$\nabla T=0, \nabla\mu=0$であると，体系に電場Eをかけた場合に生ずる電流を論ずることになる．変分原理［I］，［II］，［III］の最大値はいずれも体系内に発生するジュール熱を表す．とくにある電場の直交成分たとえばx成分の大きさのみが1で，他の成分はすべて0である場合には，これらの最大値は電気伝導率σを与える．変分原理［III′］では，その逆数すなわち比抵抗ρを与える．したがってUKS変分原理で分布$\boldsymbol{\phi}$を適当に仮定して求めた結果は，電気伝導率に対しては，小さめの数値を，比抵抗に対しては大きめの数値を与えることになる．

電気伝導率について論ずるため，x方向に単位大の電場がかかっているとする．(1.75)の型の線形ブロッホ方程式は，電流のx成分を単にjと記すと，

$$L\phi=j \tag{1.98}$$

と表される．この解を用いて，電気伝導度は$\sigma=(\phi, j)=(\phi, L\phi)$によって与えられる．衝突演算子$L$の固有関数系による$j$の展開に，固有値0の成分は含まれないので，(1.98)は

$$\phi=L^{-1}j=\int_0^{\infty}\exp(-Lt)j\mathrm{d}t \tag{1.99}$$

と解かれ，これを電流の平均値 $\sigma=(j,\phi)$ に代入して

$$\sigma=\int_0^{\infty}(j(t),j)\mathrm{d}t \tag{1.100}$$

が導かれる．ただし $j(t)$ は衝突過程による電子の運動による電流密度の時間発展

$$j(t)=\exp(-Lt)j \tag{1.101}$$

を表す．(1.100)は，直接，非定常状態に対する方程式(1.78)を解いて導くこともできる．t_0 以前は電流は存在せず，電場(単位の強さ)は時刻 t_0 からかけられるとすると，(1.78)の解として

$$\phi=\int_0^{t-t_0}\exp(-Lt)j\mathrm{d}t \tag{1.102}$$

が導かれる．上限 $t-t_0$ は平均自由時間(L の固有関数系による j の展開に含まれる L の固有値の平均の逆数の程度の大きさ)に比べて圧倒的に大きいと考えてよければ(2.3節参照)，これを∞に置き換えても差し支えはない．

3章で述べるように，(1.100)は理論のレベルや種類にかかわりなく成り立つ普遍的な公式である．ただそれぞれの理論固有の運動法則に見合って $j(t)$ が与えられ，また内積が定義されなければならない．

2　エルゴード理論

2.1　エルゴード理論の発展

気体運動論における H 定理への批判に対する回答に当って，ボルツマンはエルゴード仮説を掲げ，それに基づいて，ある体系の物理量の時間平均がミクロカノニカル・アンサンブルに関する集団平均(すなわちミクロカノニカル平均)に等しいこと，すなわち長時間平均=集団平均が成り立つことを示そうとした．そのため彼は

集団平均＝集団平均の長時間平均
＝長時間平均の集団平均＝長時間平均

のような等式列の成否を考えた．第1の等式はミクロカノニカル・アンサンブルの時間的定常性から当然である．第2の等式は平均操作の順序の交換に過ぎず，数学上病理的な場合を除いては認められ，常識的な物理としては認めてよいだろう．問題は第3の等式である．ボルツマンはこれを保証するものとしてエルゴード仮説を導入したのである．つまり，体系の代表点の等エネルギー面上における運動は面上のすべての点を通過し，したがってまた代表点の描く軌道はただ1本しか存在せず，運動ごとに出発点が違うだけで，またある点を通過する時刻が違うだけであると考えた．したがって長時間平均はすでに一定で

あるはずで，集団平均を施しても，値は変らない．こうして第3の等式も成り立つことになって，結局，最左辺と最右辺とが相等しく，集団平均＝時間平均　の関係が導かれることになる．しかし解析的な1本の曲線で等エネルギー面のような多次元空間の領域をおおうことは不可能なことである．またそれは過度の要請であって，集団平均＝時間平均　の関係が成り立つためには，軌道が等エネルギー面上の任意の点にどこまでも接近できるということでよい．「ほとんどすべての点を通過する」というのも同じ意味で言われる．通過しないような点の集合Aの測度は0に過ぎず，点xの測度を$\mathrm{d}\Gamma(x)$として，等エネルギー面上の集合A内の積分について

$$\int_{x\in \mathrm{A}} \mathrm{d}\Gamma(x)=0 \tag{2.1}$$

が成り立つのである．また出発点を，1点でなく，微小な(いくら微小でもよい)面積(測度)の領域とすることでもよい．ボルツマンのエルゴード仮説はこのように修正されなければならない．この仮説を準エルゴード仮説という．準エルゴード仮説で十分なのは，観測される熱力学量はすべてΓ空間の連続的な関数であることによる．

このことを指摘して，妥当な考え方を初めて示したのは，数学，物理の両方を股にかけたワイル(H. Weyl)である．ワイルの考察はまだ十分に一般的ではなく，トーラス(または玉突き)の問題という特殊な場合に限られてはいたが，彼はそれに基づいてエルゴード仮説のかわりに，準エルゴード仮説を導入したのである．

トーラスの問題とは，平面(2次元空間)上で，mod 1での正方形(つまりトーラス)，$x=[0,1)$, $y=[0,1)$内の点(x,y)の運動

$$x=x_0+ut,\ y=y_0+vt \qquad (\mathrm{mod}\ 1) \tag{2.2}$$

を考えるものである．トーラス上で2乗が可積分である関数$f(x,y)$について，その長時間平均

$$\bar{f}=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f(x, y)\mathrm{d}t \tag{2.3}$$

と空間平均(トーラス上での一様な平均)

$$<f>=\int_0^1\mathrm{d}x\int_0^1\mathrm{d}y f(x, y) \tag{2.4}$$

とについて，もし u と v とが互いに有理的に独立であると，

$$\bar{f}=<f> \tag{2.5}$$

が成り立つことがわかる．u と v とが互いに有理的に独立であるというのは，m, n をともに任意の正または負の整数としたとき，

$$mu+nv=0 \tag{2.6}$$

が成り立つのは，$m=n=0$ である場合に限るということである．たとえば，$u\neq 0, v=0$ の場合には，$n\neq 0$ でも(2.6)が成り立ち，点(x, y)は $y=$ 一定の直線上を x 軸に平行に左右に動くだけである．また，$u\neq 0$，$v\neq 0$ であっても，ある整数対 m, n について(2.6)が成り立つ場合には，点(x, y)の軌跡は有限の閉曲線を描くことになり，やはり正方形内はすきまだらけで，(2.5)は成り立たない．以上のようなトーラス(ドーナツ形)の表面上の運動は．適当に見かたを変えることによって，境界で正反射する玉突き台(ビリヤード台)上の運動と解釈することもできるので，ワイルの撞球問題とよばれる．(2.5)は次のようにして証明される．まず，$f(x, y)$ は x, y 両変数に関して周期 1 の周期関数であるはずだから，

$$f(x, y)=\sum_m\sum_n f_{m,n}\exp[2\pi\mathrm{i}(mx+ny)] \tag{2.7}$$

のように，二重フーリエ級数(m, n は 0 または正負の整数)に展開される．(2.2)を(2.7)に代入すると，

$$f(x, y)=\sum_m\sum_n f_{m,n}\exp[2\pi\mathrm{i}(mx_0+ny_0)]$$
$$\cdot\exp[2\pi\mathrm{i}(mu+nv)t]$$

が導かれるが，これを(2.3)に代入してみるとわかるように，$\bar{f}$ には $f_{0,0}$ 以外のフーリエ成分の寄与はなく，

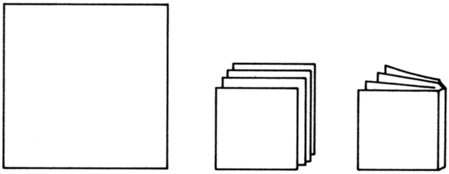

(a)　(b)　(c)

図 2.1　ワイルの撞球（トーラス）

$$\bar{f}=f_{0,0}=\int_0^1\int_0^1 f(x, y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y=<f>$$

となり，(2.5)が証明された．トーラス上と玉突台上とでエルゴード問題が同等であることを証明するには，正方形を縦横ともに2倍にして，もとのサイズの正方形4個分の領域(図2.1a)で，直線運動(2.2)の軌道をを mod 2 で描く．これを折り紙だとみなして，縦横に4枚の一辺1の小正方形に切断して，もとの向きを保ったまま，重ね合せて，4枚の各軌道をすべて透かし見したものが，トーラス上の軌道を与える(図2.1b)．一方，大正方形を縦に半分に折り，次いでそれを横に半分に折って一辺1の小正方形に畳む(図2.1c)．このときに，軌道を透かし見したのが，玉突台の軌道を与える．小正方形上の軌道がトーラスの場合とは裏返しになっているところがあるけれども，重なった正方形上の軌道が全体でほとんど正方形の面を均等におおいつくすことは同じである．このように，軌道の幾何学的性質に細かく立ち入ることなく，統計力学の基本的要請である(2.5)の関係が論証できるのである．

ワイルの撞球問題は，対象となった体系は概念的な数学的模型(一粒子問題)に過ぎないが，すぐれた問題提起となっている．しかし以後の議論のために，エルゴード問題に，もっと一般的な数学的記述を与えておこう．1章で述べたような，N粒子系の位置座標 $3N$ 個($q_1, q_2, \cdots, q_{3N}$)(あわせて q と表そう)運動量 $3N$ 個($p_1, p_2, \cdots, p_{3N}$)(あわせて p と表そう)，合計 $6N$ 個

の変数で張られる Γ 空間内任意の点を抽象的に x と表し，$x_i=q_i(1\leqq i\leqq f\equiv 3N)$, $x_i=p_i(3N+1\leqq i\leqq 2f\equiv 6N)$ とする．等エネルギー面 S_{E} 上で，最初($t=0$) x にあった点は，時刻 $t(t>0)$ には点

$$x_t=U_tx, (U_{t+s}=U_tU_s) \tag{2.8}$$

に移動するものとする．U_t は運動を表す変換(演算子)である．

「点 x_t はいつかは S_{E} 上のすべての点を通過する」

というのがボルツマンのエルゴード仮説であって，この体系の物理量を表す Γ 空間における関数 $f(x)$ の無限に長い時間にわたる平均(以後は単に長時間平均ということにする)

$$\bar{f}(x)=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f(x_t)\mathrm{d}t \tag{2.9}$$

が存在し，さらにそれが Γ 空間での空間平均(等エネルギー面 S_{E} 上でのアンサンブル平均)

$$<f>=\int f(x)\rho(x)\mathrm{d}\Gamma(x)=\int_{S_{\mathrm{E}}} f(x)\mathrm{d}\Gamma_{\mathrm{E}}(x) \tag{2.10}$$

に等しいためには，この仮説が認められることが必要であるとボルツマンは考えたのである．関数 $\rho(x)$ は一般にアンサンブル(の確率分布)密度を表すが，ここでは，ミクロカノニカル・アンサンブルとして，ある等エネルギー面上で一定の値をもち，それ以外では 0 である関数(エネルギー E に関する δ 関数)であって，第 2 式のように，S_{E} 上での積分として表される．ただし $\mathrm{d}\Gamma_{\mathrm{E}}(x)$ は以下の考察に基づいて(2.16)によって与えられる．体系のハミルトニアンを $H=H(x)=H(q,p)$ とすると，Γ 空間内の状態点の運動は，ハミルトンの正準方程式

$$\dot{q}_i=\frac{\partial H}{\partial p_i},\ \dot{p}_i=-\frac{\partial H}{\partial q_i}, (i=1,\cdots,f=3N) \tag{2.11}$$

に従うので，q, p の関数である一般の力学量 $A(q,p)$ の時間変化は

$$\dot{A}=(A,H) \tag{2.12}$$

によって与えられる．ただし任意の一対の物理量 B, C について

$$(B, C) \equiv \sum_{i=1}^{f}\left[\frac{\partial B}{\partial q_i}\frac{\partial C}{\partial p_i} - \frac{\partial B}{\partial p_i}\frac{\partial C}{\partial q_i}\right] \tag{2.13}$$

によって定義されるポアソン括弧なる表式が用いられている．(2.2)でAとしてハミルトニアンHをとると

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{f}\left[\frac{\partial H}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i}\dot{p}_i\right] = 0$$

が成り立ち，

$$H(x_t) = H(x) = \sum_{i=1}^{f}(2m)^{-1}p_i{}^2 + \Phi(q) = E \tag{2.14}$$

は時間的に不変で，エネルギー保存則が導かれる．Hは各粒子の運動エネルギーと粒子間の相互作用エネルギー $\Phi(q)$ との和であるとした．またΓ空間内でいわゆるリウヴィル測度

$$\mathrm{d}\Gamma(x) = \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_f \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}p_f \tag{2.15}$$

は運動(2.12)によって不変に保たれる［$\mathrm{d}\Gamma(x_t)$ と $\mathrm{d}\Gamma(x)$ とを結ぶヤコビアンが1に等しい］．すなわち $\mathrm{d}\Gamma(x_t) = \mathrm{d}\Gamma(x)$ が成り立つ．

リウヴィル測度(2.15)の変数にエネルギーEをもちこむために，運動量空間の超球の体積は超球面上の全運動エネルギーの値 $E-\Phi$ の $3N/2=f/2$ 乗に比例することを考慮して，エネルギー値がEと$E+\mathrm{d}E$との間で，運動量空間内の超立体角 $\mathrm{d}\Omega_f$ に含まれる部分の体積(測度)

$$\mathrm{d}\Gamma_{\mathrm{E}}(x) = C[E-\Phi(q)]^{(f/2)-1}\mathrm{d}\Omega_f \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_f,$$

$$C = \left[\int \mathrm{d}\Omega_f \int \mathrm{d}q_1 \cdots \int \mathrm{d}q_f \{E-\Phi(q)\}^{(f/2)-1}\right]^{-1} \tag{2.16}$$

を考える．$\mathrm{d}\Omega_f$ は，f 次元単位ベクトル $u=(2m)^{-1/2}[E-\Phi(q)]^{-1/2}p$ の先端が描く単位球上の微小表面積に等しい．C は定数であって，(2.16)の第2式のように，運動量空間における立体角と位置座標空間全体とにわたる積分として表される．

ボルツマンのエルゴード仮説によれば，S_{E} 上の任意の2点 x, x' について，$x'=x_t$ となる時刻 t が必ず存在するということ

となる．しかし点 x' は測度0であり，このようなことは不可能である，実際，1次元を除いては数学的に許されないことが，A. Rosenthal と M. Plancherel によって，ともに1913年に証明されている．実は，時間平均(2.9)が空間平均(2.10)に等しいためには，ワイルの撞球問題でもみられたように，ボルツマンのエルゴード仮説は強すぎるのである．

フォン・ノイマンは上述のような一般的な体系について準エルゴード仮説を論じた．まず S_E 上の二乗可積分な関数 $f(x)$ (f^2 の S_E 全体にわたる積分が有限)について，

$$\lim_{|T|\to\infty}\left\|\frac{1}{T}\int_0^T(U_t x)\mathrm{d}t-\bar{f}\right\|=0 \tag{2.17}$$

であることを証明した．ただし U_t は(2.8)によって定義される時間発展を表す演算子である．二重の縦線で囲んだ記号は量子力学では周知のヒルベルト空間論で現れるベクトル(関数)の大きさに当るものであるが，さらにもっと一般に二つの関数 f，g の内積を等エネルギー面上の積分を用いて

$$(g,f)=\int g^* f\mathrm{d}\Gamma_\mathrm{E}\Big/\int \mathrm{d}\Gamma_\mathrm{E} \tag{2.18}$$

によって定義し(一般には g^* は g の複素共役を表すが，ここでは実関数だけを考えたらよい)，この内積を用いて，f の大きさは

$$\|f\|=\sqrt{(f,f)} \tag{2.19}$$

によって与えられる．$\|f-g\|=0$ によって f, g 間の距離が定義され，距離が0である場合には，f と g とは同一視される．(2.17)は，個々の点 x について f が長時間平均とみなされる値 $\bar{f}$ に近づくのではないけれども，$\bar{f}$ との間の距離が無限に小さくなるという意味で，長時間平均の存在を示しているわけであって，平均エルゴード定理とよばれる．

長時間平均 $\bar{f}$ の存在は以下のようにして証明される．時間 t が整数値をとる場合を論ずれば十分である．十分長時間にわたる平均では，最後の端数部分の寄与は無視できるからであ

る．そこで長時間平均の演算子は，$T\gg 1$ として

$$\frac{1}{T}\int_0^T U_t \mathrm{d}t=\frac{1}{T}[U+U_1U+\cdots+U_1^{T-1}U] \qquad (2.20)$$

のように表される．ただし U_t は単位時間平均

$$U=\int_0^1 U_t \mathrm{d}t$$

を表す．任意の関数 ϕ を用いて，$f_1=U_1\phi-\phi$ によって，f_1 を，またそれに直行する関数として f_2 を定義する。すなわち，$(f_2, f_1)=0$ である。まず f_1 に長時間平均(2.20)を施すと

$$\frac{1}{T}\int_0^T U_t \mathrm{d}t f_1=\frac{1}{T}\sum_{i=0}^{T-1} U_1^i(U_1-1)U\phi=\frac{1}{T}(U_1^T-1)U\phi$$

が導かれ，これに基づいて不等式

$$\left\|\frac{1}{T}\int_0^T U_t f_1 \mathrm{d}t\right\|<\frac{1}{T}[\|U_1^T U\phi\|+\|U\phi\|]=\frac{2}{T}\|U\phi\|\to 0 \quad (\mathrm{A})$$

が証明される．直交性 $(f_2, f_1)=0$ より

$$0=(f_2, U_1\phi-\phi)=(U_1^{-1}f_2-f_2, \phi)$$

が任意の ϕ に対して成り立つのであるから，$f_2=U_1f_2$ であること，すなわち f_2 が U_1 に対して不変であることがわかる．したがって

$$\frac{1}{T}\int_0^T U_t f_2 \mathrm{d}t=\frac{1}{T}\sum_{i=0}^{T-1} U_1^i U f_2=Uf_2 \qquad (\mathrm{B})$$

が導かれる．任意の関数 f を $\boldsymbol{\phi}, f_2$ を適当に選んで，$f=f_1+f_2$ と表し，(A)および(B)の関係を用いると，$t\to\infty$ の極限で，f に対する平均エルゴード定理を表す関係

$$\left\|\frac{1}{T}\int_0^T U_t[f-f_2]\mathrm{d}t\right\|=\left\|\frac{1}{T}\int_0^T [U_t f-\bar{f}]\mathrm{d}t\right\|$$
$$=\left\|\frac{1}{T}\int_0^T U_t f_1 \mathrm{d}t\right\|\to 0 \qquad (2.21)$$

が導かれる．ただし長時間平均に相当する $\bar{f}$ は(A)，(B)に基づいて

$$\bar{f}=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T U_t f \mathrm{d}t=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T U_t f_2 \mathrm{d}t=Uf_2 \qquad (2.22)$$

によって与えられることがわかる．$\bar{f}$ が変換 U_t に対して不変

で，$U_t\bar{f}=\bar{f}$ が成り立つことは，$\bar{f}$ が長時間平均であることから，容易にわかる．準エルゴード仮設の主張はこの不変関数がただ一つしか存在しないということである．1(あるいは定数)は明かに U_t に関して不変だから，これ以外に不変関数が存在しないという主張である．$\bar{f}$ は f の不変部分であるから，$(f, 1)=(\bar{f}, 1)=\bar{f}\,(1, 1)$ が成り立ち，

$$\bar{f}=\frac{(f, 1)}{(1, 1)}=\frac{\int f\mathrm{d}\Gamma_{\mathrm{E}}}{\int \mathrm{d}\Gamma_{\mathrm{E}}} \tag{2.23}$$

が導かれ(積分は等エネルギー面全体にわたってなされる)，$\bar{f}$ は f のミクロカノニカル平均に他ならないことがわかる．

バーコフはエルゴード仮説，すなわち「ほとんどすべての状態点 x について（例外の状態点は(2.1)を満し，測度 0 の集合を形成する)，長時間平均が存在し，それは，空間平均もしくは等エネルギー面上のアンサンブル平均(ミクロカノニカル平均)に等しい，つまり

$$\bar{f}(x)=\langle f\rangle \tag{2.24}$$

が成り立つ」ことと，測度論的不可分割性(測度論的可遷性ともいう)すなわち「等エネルギー面 S_{E} には U_t に対して不変な部分空間が存在せず，不変なのは等エネルギー面 S_{E} 全体だけである」こととは同等であることを示した．このこと，すなわち「エルゴード性と測度論的不可分割性とは同等である」という事実を $\bar{f}$ の存在する事実とあわせて，バーコフの定理といい，また個別エルゴード定理ともいう．平均的な(2.17)の場合とは違って，ほとんどすべての出発点 x に対して個別に(2.24)の等式が成り立つからである．

長時間平均が有限であるのは，ポアンカレの再帰定理(本節末の付録で証明する)に基づいて理解できる．この定理はゼルメロにボルツマンの H 定理批判の手がかりを与え，ボルツマンを悩ませたのであるが，ひにくなことに，本当はむしろエルゴード仮説を成り立たせる基礎を提供していたのである．軌道

は何度でも出発点の近くに戻ってきて(準周期的運動)，被積分関数はそのたびに元の値に接近し，いくら長い時間たっても値を失わずに，長時間平均は有限に保たれ，空間平均 $<f>$(一般に 0 ではない)に等しくなる可能性ができるのである．

測度論的不可分割性の成立を仮定すると，ほとんどの軌道に対して，状態関数 $f(x)$ の長時間平均 $\bar{f}(x)$ は一定値をもち，エルゴード性が成り立つことが導かれる．もし長時間平均が一定でないとすると，S_E を S_1 と S_2 とに分割して，ある定数 α を境にして，S_1 内の点から出発する軌道上では，$\bar{f}(x)>\alpha$，S_2 内の点から出発する軌道上では，$\bar{f}(x)\leqq\alpha$ であるようにすることができる．運動(2.8)によって，前者は領域 S_1 内を脱出できないし，後者は S_2 内を脱出できないはずである．この際，一つの軌道上で，どの点を出発点に選んでも，長時間平均の値は同じであることを注意しておこう(平均をとる時間範囲を一定値だけずらしたものともとの平均値との差は，平均をとる長大な時間間隔の逆数に比例する程度であって，$T\to\infty$ の極限では 0 になる)．等エネルギー面 S_E がこのように，S_1，S_2 に分割されるのは，はじめの測度論的不可分割性の仮定に反するから，$f(x)$ が出発点 x に依存するとしたのは正しくなく，x によらずに一定であることになる．そうすると，この長時間平均にさらに空間平均を施しても，値は変らない．そこでボルツマンの考察と同じく，平均の順序を変え，空間平均が一定であることを考慮に入れると，この値は空間平均そのものに等しいことが分り，エルゴード性(2.24)が結論される．

逆に，エルゴード性の仮定から測度論的不可分割性を導くこともできる．エルゴード性(2.24)すなわち

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f(x_t)\mathrm{d}t=\frac{\int f(x)\mathrm{d}\Gamma(x)}{\int \mathrm{d}\Gamma(x)} \tag{2.25}$$

の関係(右辺の分母，分子の積分領域はともに等エネルギー面 S_E の全体)が成り立つとし，関数 $f(x)$ として，領域 R に関す

る特性関数

$$f_R(x)=\begin{cases}1 & (x\in R)\\ 0 & (x\notin R)\end{cases} \tag{2.26}$$

を選ぶと，右辺はRとS_Eとの測度比ないし面積比$\Gamma_E(R)/\Gamma_E(S_E)$に等しいことがわかる．一方Rが運動(2.8)によって不変であって，つねに$x_t\in R$であるならば，(2.25)の左辺は1に等しくなければならず，したがって$\Gamma_E(R)/\Gamma_E(S_E)$も1でなければならない．すなわち，測度0の部分の違いは無視するとして，不変領域Rは実はエネルギー面全体S_Eに限られるのである．これで測度論的不可分割性が成り立つことがわかった．以上によって，バーコフの定理は証明された．

本節では，多少ともエルゴード理論発展の歴史に触れながら，そのときどきに現れた用語に従ったので，全体としては，用語の統一が欠けて，具体的な事情に立ち入らないままでは，矛盾しているようにみえる．念のため，この点について強調しておくとともに，以後の用語について統一しておこう．なによりも問題はエルゴード仮説が何を意味するのかということである．ボルツマンは「(2.8)に基づいて運動する等エネルギー面上の代表点x_tがS_E上の任意の点を通過する」として，これをエルゴード仮説とよんだのであった．しかしこれは，すでに述べたように，数学的に許されない．けれども，本来，問題なのはこの仮説ではなく，「(2.9)によって定義される長時間平均と(2.10)によって定義されるアンサンブル平均とが互いに等しく，(2.24)が成り立つ」ということであって，そのためには，上記のエルゴード仮説の成立が要請されるとボルツマンは述べたのである．この仮説はワイルやノイマンその他の人々による後続の研究によって，準エルゴード仮説に置き換えられることになったのは，すでに述べた通りである．それは任意の点自体を通過すると主張するのではなく，「任意の点のいくらでも近くを通過する」あるいは「ほとんどすべての点を通過する」と主張するものであった．あるいは任意の点ではなく，そ

の代りに「任意の有限の面積の領域」を採用すればよいのであった．そのほか，平均エルゴード定理や個別エルゴード定理なども現れたが，(2.24)の関係がエルゴード問題の基本である．以後はこの関係の成立をエルゴード仮説とよぶことにするが，さらに，バーコフの定理によって，このエルゴード仮説は測度論的不可分割性と同等であるので，測度論的不可分割性の成立をもエルゴード仮説とよんでよい．またエルゴード仮説が成り立つことをエルゴード的またはエルゴード性といい，成り立つ体系をエルゴード的体系または略してエルゴード系とよぶ．

付録　ポアンカレの再帰定理の証明

等エネルギー面上における運動(2.8)または(2.11)の出発点Pの近くの領域をAとして，Aの有限測度の部分領域Bは再帰性をもたないとする．$x \in \mathrm{B}$として$\tau, 2\tau, 3\tau, \cdots$の各時刻における，$x_t = U_t x$のすべてから成る領域を$\mathrm{B}_1, \mathrm{B}_2, \mathrm{B}_3, \cdots$とする．もし時間$\tau$を十分に長く選んで，Bと$\mathrm{B}_1$とに重なりがないように選ぶと，$\mathrm{B}, \mathrm{B}_1, \mathrm{B}_2, \mathrm{B}_3, \cdots$のどれもが互いに重なることがない．そうではなくて，B_nとB_{n+k}とが重なりをもつとすると，どうなるか．運動を逆にたどるとわかるように，B_{n-1}とB_{n+k-1}ともまた重なりをもつことになる．運動の一義性から，2本の別々の軌道が交わることはないからである．この考察を繰り返すと，BとB_kとが重なりをもつことにもなる．つまりB内には時間$k\tau$の後に運動によって戻ってくる点，つまり再帰性のある点が存在することが結論されたわけである．この結論はBが再帰性をもたないという仮定に反するので，$\mathrm{B}, \mathrm{B}_1, \mathrm{B}_2, \cdots$はすべて互いに重なりを持つことはできない．これらの領域の測度はすべて互いに等しく，$\Gamma_{\mathrm{E}}(\mathrm{B}) = \Gamma_{\mathrm{E}}(\mathrm{B}_1) = \Gamma_{\mathrm{E}}(\mathrm{B}_2) = \cdots$であり，全体では無限大になる．等エネルギー面$S_{\mathrm{E}}$全体の測度$\Gamma_{\mathrm{E}}(S_{\mathrm{E}})$が有限であるから，これは不可能である．したがって，A内の点で，運動(2.8)によって決してAに戻っては

こない点の全体の測度は0でしかない．これはポアンカレの再帰定理の述べるところに他ならない．

2.2　エルゴード的力学系の諸段階——保測度変換の理論

エルゴードの問題は，ボルツマンの気体運動論に基づいて導かれる H 定理の結論である気体運動の不可逆性と分子の従うべき力学法則の可逆性との間の矛盾に触発されて生れた．その結果，ハミルトンの正準方程式に従って運動する体系(簡単にハミルトン系とよぶ)の物理量の長時間にわたる平均が，ミクロカノニカル平均に等しくなるかどうかが問題となったのである．このようなエルゴード問題は，熱力学の原子論的基盤を与える統計力学の基本的問題であるはずだが，物理的事実を重視し，物性物理における統計力学のみごとな成果そのものが問題の真実性を即物的に解明していると考えがちな物理学者以上に，力学系に関する数学的課題として，むしろ数学者の興味をひくようになり，物理よりはむしろ数理として発展した．ハミルトン系とは限らないで数学的に一般化され，概念化されて，厳密な数学論理や厳密に解かれるモデルの研究が進められた．それらにおいては，運動が保測度変換(測度が保存される変換)に基づいているということが原則になる．つまり以下で問題になるのは，エルゴード仮説が成り立つ体系の保測度変換に関する数学的理論である．そこでは，エルゴード性だけでなく，さらに立ち入った性質が問題になる．保測度変換に従う力学的体系にはいくつかの段階が存在し，その体系が十分長時間それだけで孤立したまま放置された場合に，エネルギー保存則に見合ったほとんどすべての状態のすぐそばを通過するかどうかというエルゴード性の検討だけでは片付かず，いくつかの熱力学上の重要な課題に見合った諸段階が存在し，エルゴード性の段階はそのなかで最下位に位置するに過ぎない．それより上位の段階は熱平衡の問題だけでなく，不可逆過程における体系のふる

まいにも関連する．また上位の段階の体系は下位の段階の条件を満している．つまり各段階に属する体系群を集合とみなすと，上位の集合は下位の集合の部分集合である．エルゴード系段階の直上位には混合系段階があり，その直上位にはK系段階(コルモゴロフ系段階)が，そのまた直上位にはベルヌーイ系段階が位置する．これらの段階がいかなるものであり，どのような力学系(モデル)がそれぞれの段階に属するかということが本節の問題である．

力学的体系の問題として，近来話題の多いカオスの数学的理論では，散逸系(現実の物質内では，電流にともなってジュール熱が発生するように，不可逆過程の進行につれて，エネルギーが熱として散逸する)の運動に対応して，ハミルトン系(これは理想化である)とは違って測度を保存しない変換による運動が問題になる．そこでもやはり，力学的変換による時間的発展の長時間平均が，体系がいきつく極限的状態の集合に当る部分空間(アトラクタとよばれる)における空間平均(アンサンブル平均)とが等しい(つまりエルゴード性)ことが問題にされる．このようなカオスの問題については，3章で簡単に述べる．

2.2.1　アンサンブル密度とエルゴード性

力学量の長時間平均が相平均(空間平均)あるいはアンサンブル平均に等しいことがエルゴード性であるから，アンサンブルの分布を表すアンサンブル密度が注目される．1.3節で述べたギブス・アンサンブルは(2.10)をめぐって述べたアンサンブル密度 $\rho(x)$ によって表される．ρ がある等エネルギー面 S_{E} 上でのみ有限であり，それ以外では0である場合を問題にする．アンサンブルに属する互いに同等な体系のうち，S_{E} 上の任意の領域 S に在るものの個数あるいは割合は，S 上の積分

$$\int_S \rho(x)\mathrm{d}\Gamma_{\mathrm{E}}(x) \tag{2.27}$$

によって与えられる．ミクロカノニカル・アンサンブルでは

$$\rho(x)=C(\text{一定}) \tag{2.28}$$

であり，とくに ρ を(絶対的)確率密度とみなす場合には，C は，S_E 全体にわたる積分が1に等しくなるように決定される．力学量 A の測定値(アンサンブル平均)は

$$<A>=\int\rho(x)A(x)\mathrm{d}\Gamma_E(x) \tag{2.29}$$

によって与えられる．$<A>$ の時間変化は(2.12)によって規定される A の運動を通じて，

$$\frac{\mathrm{d}<A>}{\mathrm{d}t}=\int(A,H)\rho\mathrm{d}\Gamma_E(x)$$

$$=\int(H,\rho)A\mathrm{d}\Gamma_E(x) \tag{2.30}$$

の第1の表式のように表されるが，これを A の時間変化でなく，第2の表式におけるように，ρ の時間変化とみなすこともできる．そういう見方をすることによって，ρ に対する運動方程式として

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=(H,\rho) \tag{2.31}$$

が導かれる．これをリウヴィル方程式という．このような時間変化は次のようにも考えられる．時刻 t におけるアンサンブル密度 $\rho_t(x_t)$ の x_t における値は時刻0におけるアンサンブル密度 $\rho_0(x)$ の値を，運動を表す変換(2.8)または(2.12)に従って，x から x_t まで持ちこしたものであると考えると，

$$\rho_t(x)=\rho_0(x_{-t}) \tag{2.32}$$

が導かれる．ここで，$x_t=(q_t, p_t)$ の運動が正準方程式(2.11)に従うことを考慮すると，やはり(2.31)が導かれる．

ρ がハミルトニアン H のみの関数であれば，(2.12)に基づいて時間変化は起らないことがわかる．つまり H のみの関数 $\rho=\rho(H)$ は不変アンサンブルである．とくに一つの等エネルギー面 S_E 上で一定で，それ以外では0である場合，

$$\rho(x)=C(=\text{一定}),\ (x\in S_E) \tag{2.33}$$

はミクロカノニカル分布である．エルゴード性が成り立つなら

ば，等エネルギー面 S_E 上の不変アンサンブルはミクロカノニカル・アンサンブルに限られる．なぜならば，$\rho(x)$ が不変であるためには，不変部分空間内で一定でなければならず，一方，測度論的不可分割性のため，不変部分空間は等エネルギー面 S_E 全体以外には存在しないから，(2.33)が成立しなければならない．

トーラス上の運動で，速度成分 u, v が有理的に独立でなく，(2.6)が $m=n=0$ ではない整数 m, n について成り立つような運動の軌道は測度をもたない．その軌道上(測度 0)でのみ有限で，それ以外では 0 であるアンサンブル密度は，わずかな摂動で乱されるから，実現不可能であって，考える必要はない．カノニカル分布(1.58)に当るアンサンブル密度

$$\rho_c(x)=K\exp[-\beta H(x)] \tag{2.34}$$

は温度 $T=(k_B\beta)^{-1}$ の環境に包まれた体系のアンサンブルを表す．この環境は，統計力学では熱浴とよばれる．$H(x)$ はハミルトニアンを表す．体系 A に対して，熱浴 B ははるかに巨大(熱容量，物質容量，その他なにもかも巨大である)であるとして，合成系 A+B がミクロカノニカル・アンサンブルを形成していると考える．それが許されるためには，元来，互いに独立にふるまう A と B とがエネルギー(一般的には，成分粒子も)を交換しあうことが必要であって，両者の間に相互作用が存在しなければならない．それはまた当然のこととして，相互作用エネルギーを生み出すことになるが，その大きさは A, B それぞれのエネルギー E_A, E_B のいずれに比べても微小であって，無視できるほどでなければならない．したがって，合成系のエネルギーは $E_t=E_A+E_B$ に等しいとみなしてよい．微小ながらも存在する相互作用エネルギーの働きによって，合成系全体についても測度論的不可分割性，エルゴード性が保証されるので，合成系はミクロカノニカル分布に従うことになる．(2.10)，(2.15)，(2.16)などで用いた記法にならって，体系 A の Γ 空間について $d\Gamma_A(E_A, x)$ をエネルギー E_A の等エネルギ

一面上の状態点xにおける測度とし，Bについても同様に定義すると，AのエネルギーE_A，点x，BのエネルギーE_Bで指定される合成系のアンサンブル密度は

$$d\Gamma_A(E_A, x)\,W_B(E_B) \tag{2.35}$$

のように表される．ただし$W_B(E_B)$はエネルギーE_Bの熱浴Bのアンサンブル密度であり，

$$W_B(E_B)=\int_{x'} d\Gamma_B(E_B, x') \tag{2.36}$$

によって与えられ，またボルツマンの公式(1.49)に従って，熱浴BのエネルギーがE_Bに等しい状態のエントロピーS_B(等エネルギー面S_Eなどと混同せぬように)を用いて，$W_B(E_B)$を

$$W_B(E_B)=\exp[S_B(E_B)/k_B] \tag{2.37}$$

と表すことができる．(2.37)の右辺の$S_B(E_B)$では，$E_B=E_t-E_A$のなかで寄与の微小なE_Aについては，テーラー展開，$S_B(E_t-E_A)=S_B(E_t)-(\partial S_B/\partial E_B)E_A$を利用することができる．(1.33)の第1式を熱浴Bに適用することによって

$$\frac{\partial S_B}{\partial E_B}=\frac{1}{T_B} \tag{2.38}$$

であることがわかるが，合成系A+Bは全体として測度論的不可分割性をもち，AとBとの間に熱平衡が成り立っているので，両体系の温度は互いに等しい．(2.37)を(2.35)に代入して，以上の事実を考慮すると，合成系における体系Aのアンサンブル密度としてカノニカル・アンサンブル密度

$$K\exp(-\beta E)d\Gamma(E, x) \qquad (\beta=1/k_B T) \tag{2.39}$$

が導かれる．ここでは，体系AをBと識別するために付ける添字Aは省略した．したがってEは体系Aのエネルギー，Tはその温度を表す．Kは適当な定数である．これが，(1.58)，(2.34)で触れたカノニカル分布の由来である．

合成系A+Bの測度論的不可分割性が，A，B間にエネルギーだけでなく，成分粒子の平衡をももたらす場合には，後者に

対しても同様な考察を適用して，大カノニカル・アンサンブル密度

$$\rho_{GC}=\exp[-\beta H(x)-\sum_g \xi_g n_g(x)] \qquad (\xi_g=-\beta\mu_g) \quad (2.40)$$

が導かれる［(1.32)の前後を参照のこと］.

2.2.2　エルゴード性と KAM 定理

調和振動子1個だけの体系はエルゴード的である．そのハミルトニアンHは

$$H=\frac{1}{2m}p^2+\frac{m\omega^2}{2}q^2 \quad (2.41)$$

によって与えられる．mは質点の質量，ω は角周波数である．p, q は正準方程式(2.11)を解いて

$$q=q_0\cos(\omega t),\ p=-m\omega q_0\sin(\omega t) \quad (2.42)$$

として求められ，全エネルギーが $E=m\omega^2 q_0{}^2/2$ に等しいこの運動の，pq 面(Γ 空間)上における軌道は楕円であり，(2.42)は t をパラメタとするこの楕円のパラメタ表示である．$H=E$ とみなせば，(2.41)は Γ 空間におけるエネルギーがEに等しい等エネルギー面であり，同じ楕円を表す．いうまでもなく，任意の力学量 $A(q,p)$の運動(2.42)に伴う変化の時間平均と，同じ $A(q,p)$の等エネルギー面上の平均とは互いに等しい．すなわち調和振動子はエルゴード系であり，不変密度はミクロカノニカル密度である．しかし，ある物理量またはアンサンブル密度が任意の初期値から出発した場合に，時間がたつとともにミクロカノニカル平均値またはミクロカノニカル・アンサンブルに近づくわけではない．それらは，いつまでも(2.42)のような振動を繰り返すのである．

このようなエルゴード性は熱力学，統計力学とはかかわりはなく，つまらない．もっと興味があるのは，多数の調和振動子の集団(多重振動子系)である．これはいわば，理想結晶の格子振動である．個々の基準振動の調和振動子はエルゴード的であるが，その間に相互作用がまったく存在せず，互いに独立に運

動するこのような調和振動子の集団はエルゴード的ではない．個々の基準振動のエネルギーが一定である部分空間はみな不変であって，等エネルギー面 S_E はこれらの不変部分空間に分割される．すなわちこの体系は測度論的不可分割性をもたず，エルゴード的ではない．理想結晶のような多重振動子系がエルゴード的でないのは，相互作用がまったく存在せず，個々の振動子の間にエネルギーの流通が起らないためであって，もしわずかでも振動子間に非調和的相互作用がもちこまれたら，エルゴード性が現れるであろうと永年にわたって信じられていた．このような固定観念はコルモゴロフ(Kolmogorov)の洞察によって，またフェルミ(Fermi)，パスタ(Pasta)，ウラム(Ulam)らによる計算機実験による検証によっても破られた．個々の基準振動が互いに有理的に独立であるならば，非線形相互作用が加わっても，それが全エネルギーに比べて小さい限り，エルゴード性が現れないという定理が，コルモゴロフ，アーノルド，モーザー(Kolmogorov, Arnold, Moser)によって，厳密に証明された．この定理を KAM 定理という．自由度 f の調和振動子系の軌道は，$2f-1$ 次元の等エネルギー面 S_E のなかで，f 次元の不変トーラス面上にあるが，非調和的な摂動が加えられても，それが弱い限り，たいていの軌道は少しは変形するものの，依然としてなめらかな不変トーラス面からはみ出すことはなく，したがって摂動系も非エルゴード的である．しかしこのような不変トーラス上にない軌道は非常にでたらめな動きをして，$2f-1$ 次元のある領域をすきまなくおおう．つまり体系はエルゴード的ではないけれど，かといって独立な基準モードに分解されるようなことは起らないのである．フェルミらの計算機実験はたまたま不変トーラス上の運動を追跡したのだと考えられる．非線形相互作用が十分強くなると，ついにはエルゴード性が現れるようになる．

基準振動数が互いに有理的に独立であるという KAM 定理の前提は，言葉をかえて，摂動以前のハミルトニアン H_0 のす

べての運動量 $p_1, p_2, \cdots, p_f$ に関するヘシアンとよばれる f 行 f 列の行列式が 0 ではないという関係

$$\det\left|\frac{\partial^2 H_0}{\partial p_i \partial p_i}\right| \neq 0 \tag{2.43}$$

が成り立つということでもよい．KAM 定理は，

「ヘシアンが 0 でないハミルトン系に非調和の摂動が加えられても，摂動が弱ければ，H_0 系の不変トーラスの近くに，不変トーラスが存在し，非エルゴード性は保持される」

と述べられる．

フェルミ，パスタ，ウラムらは一次元の鎖状振動子系について，各成分質点の座標 x_i に対する運動方程式として，

$$\ddot{x}_i = (x_{i+1} + x_{i-1} - 2x_i) + \gamma(x_{i+1} - x_i)^2 - \gamma(x_i - x_{i-1})^2 \qquad (i=1, 2, \cdots, N-1) \tag{2.44}$$

もしくは

$$\ddot{x}_i = (x_{i+1} + x_{i-1} - 2x_i) + \gamma'(x_{i+1} - x_i)^3 - \gamma'(x_i - x_{i-1})^3 \qquad (i=1, 2, \cdots, N-1) \tag{2.45}$$

を仮定した．両端は固定されていて，$x_0 = x_N = 0$ を両端に付け加えて考える．調和性を壊す摂動である非線形性の強さを表す定数 γ および γ' の大きさは，変位が最大のときにも，非線形項が線形項に比べて小さくなる(10 分の 1 程度)ように選んだ．

座標 x_i そのものの他に，線形力のみが働くとした場合の基準振動の座標すなわちフーリエ成分

$$a_k = \sum_i x_i \sin\frac{\mathrm{i}k\pi}{N}, \quad (k=1, 2, \cdots, N-1) \tag{2.46}$$

が注目される．運動エネルギーとポテンシャル・エネルギーとの和は，数パ-セントの値の摂動の効果を無視すると，

$$E_i^{\mathrm{kin}} + E_i^{\mathrm{pot}} = \frac{1}{2}\dot{x}_i^2 + \frac{(x_{i+1} - x_i)^2 + (x_1 - x_{i-1})^2}{2} \tag{2.47}$$

$$\varepsilon_k^{\mathrm{kin}}+\varepsilon_k^{\mathrm{pot}}=\frac{1}{2}\dot{a}_k{}^2+2a_k{}^2\sin^2\frac{\pi k}{2N} \qquad (2.48)$$

のように表される.

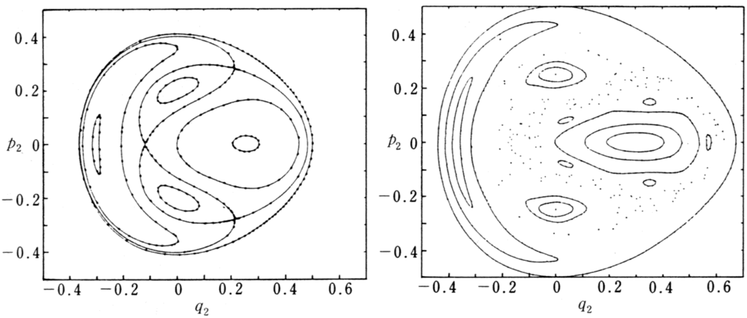
基準モードの座標 a_k と速度 $\dot{a}_k$ とについて計算するのがよいのだが，うまくやれないので，x 変数について計算し，数百サイクルやるごとに，a 変数に関する量を計算する．各パラメタの値は $N=32, \gamma=1/4, 1$ など，また $N=16, \gamma'=8$; $N=32, \gamma'=1/16$ など．フェルミらは(2.44, 45)の他にも少し違った非線形力についても計算している．最初，第一のモードだけ励起した場合の結果は，エネルギーが第1のモードから高次のモードに次第に流れていくのではなく，意外なことになった．最初は予想のように，高次のモードのエネルギーが次第に増えるように見えるが，やがてモード2が増大し始め，ついでモード3が増大し，以下つぎつぎに移っていく．しかし，やがてまたこのように次々のモードにエネルギーが分け与えられる状況はやんで，一つないし少数のモードが支配的になる．たとえば，まずモード2が支配的になり，他のモードを犠牲にしてエネルギーをほとんど独占する．次には，モード3がとって代る．エネルギー交換はほんの数個のモードの間だけで起こる．こういうことがかなり規則的に起って，ついには，モード1が元の値の99%以上までに回復し，体系はほとんど周期的にみえる．このような様相は，計算したすべての場合に，共通である．すべての高次のモードのエネルギーが次第に増加するのではなく，ある数個のモードの間だけでエネルギーが交換される．このように，最初この計算で期待されたような，「熱平衡化」すなわち等分配化は観察されそうにはない．すなわち，ここではエルゴード性すら現れないのである．γ や γ' の値を増すと，様子が変り，エルゴード性が出てくるかも知れない．事実，互いに有理的に独立でない基準振動数が存在し(2次の非線形力の場合には少くとも2次元系でなければならない)，さらに γ などがある程度大きくなると，エネルギーは，しばらくは少数のモー

ドの間に留るが，誘導期間とよばれる時間を越えると，多くのモードに移っていくことが観察されている(斉藤の研究による)．

複数の調和振動子の周波数が互いに有理的に独立でない場合にも，同じような結果になるようである．エノン(Henon)とハイレス(Heiles)とは周波数が $\omega_1=\omega_2=1$ であって，ハミルトニアンが

$$H=\frac{1}{2}(p_1{}^2+p_2{}^2+q_1{}^2+q_2{}^2)+(q_1{}^2q_2-\frac{1}{3}q_2{}^3) \tag{2.49}$$

によって与えられる体系について，エネルギー一定 $H=E$ の条件で，計算機実験を行った．その結果，$E=1/12$，1/8 を採



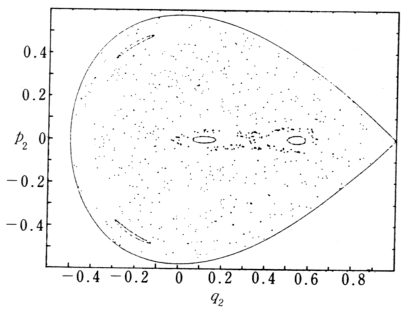


図 2.2　式(2.49)に基づく複合調和振動子系のポアンカレ断面．(a) $E=1/12$，(b) $E=1/8$，(c) $E=1/6$．(M. Henon and C. Heiles, 1964 による)．

用した場合には，非エルゴード的であること，$E=1/6$ の場合もおそらく同様であることがわかった．図 2.2 は，等エネルギー面 S_E の $q_1=0$ の断面上へのポアンカレ写像(軌道がこの断面を貫通する点の集合)を表す．軌道が滑かな 2 次元不変トーラス上にあるときは，貫通点は滑かな曲線になるが，滑かでない軌道の場合には，貫通点もでたらめに分布する．非エルゴード性につながる滑かな曲線の軌道に当る場合の面積が，エネルギー E の増大とともに減少することが見られる．

現実の結晶におけるような非調和振動子の体系でも，同じようなことが予想される．等エネルギー面 S_E のなかで非エルゴード的なふるまいに当る部分が，E の増加とともに減少していき，おそらくある臨界エネルギーで消失してしまう．それ以上のエネルギーでは，体系はエルゴード的になり，後続の節で述べるような，もっと高い段階の性質を示すものと考えられる．自由度の大きい体系の臨界エネルギーの大きさについては，ほとんど知られていない．

理想気体の場合には，各分子は独立に運動し，エネルギーの交流が行われず，体系は非エルゴード的である．さらに，KAM 定理によれば，たとえ分子間に相互作用が導入されても，それが小さい限りは，依然として非エルゴード的であるはずである．もしそうだとすると，気体はエルゴード性をもたず，気体運動論における H 定理は成り立たないはずだが，実はそうではない．分子間力は分子対が接触するほど近づくと，強い撃力として働き，小摂動とはみなせず，KAM 定理は適用できないのである．シナイ(Sinai)ははなはだ単純なモデルながら，境界で完全弾性的に反射する 1 個の 2 次元剛体球(円盤)がエルゴード性を示すことを証明した．問題の鍵は，分子対間の相対速度の方向が衝突前に少しずれているだけで，衝突後のそれがいちじるしく食い違ってくることにある（後に 2.3 節で述べる混合性の条件式(2.51)参照)．一般に，区別がつかないほどわずかな初期状態の差違も，後には完全に違う状態に発

展するようになる力学系では，その後の発展について確率論を導入するのが科学的である．このような観点から衝突数の仮定あるいは分子論的カオスの仮定が採用されるのであり，その結果として，衝突項(1.35)が導かれ，H定理の成立が証明されると考えられるのである．

2.3　混　合　性

エルゴード仮説が成り立つ体系では，その体系の力学量の長時間平均がミクロカノニカル平均に等しいのではあるが，かといって任意の状態から出発した場合に，力学量の平均値が時間の経過とともに熱平衡値(ミクロカノニカル平均)に近づくとは限らない．このことは，調和振動子を考えてみればよくわかる．力学量は振動子の周期で振動するだけで，いつまでたっても，熱平衡値には近づかない．始からミクロカノニカル・アンサンブルを選ばない限り，アンサンブル平均もまた同様である．現実の体系を反映するよう，熱平衡に近づくことが保証されるためには，エルゴード性より強い条件が必要であり，体系は2.2節で触れたもっと上位の段階になければならない．

混合性の段階がこのような条件に対応する．混合性とは，任意の一対の物理量f, gに関して，対相関度を等エネルギー面上の積分

$$\begin{aligned}\Delta_t(f, g) &= \langle f(x)g(x_t)\rangle - \langle f\rangle\langle g\rangle \\ &= \int[f(x)g(x_t) - \langle f\rangle\langle g\rangle]\mathrm{d}\Gamma_{\mathrm{E}}(x)/\Gamma_{\mathrm{E}} \qquad (2.50)\end{aligned}$$

によって定義したとき，

$$\lim_{|t|\to\infty} \Delta_t(f, g) = 0 \qquad (2.51)$$

が成り立つことを意味する(Γ_{E}は等エネルギー面の全測度)．この条件から，Bの全測度を$\Gamma(\mathrm{B})$として

「あるアンサンブルの成分系が最初，S_{E}上のある部分領域A内に一様に分布している場合を考える．このアンサ

ンブルの成分系のうち，時刻 $t\to\infty$ に，S_E の任意の部分領域B内にある成分系の割合は，Aに関係なく $\Gamma(B)/\Gamma_E$ に等しい」

という命題が導かれる．十分長い時間たつと，Aに関係なく，成分系は S_E 内全体に一様に散らばるということである．これを証明するために，それぞれ領域AおよびBに関する特性関数

$$f_A(x)=\begin{cases}1(x\in A)\\0(x\notin A)\end{cases}\qquad f_B(x)=\begin{cases}1(x\in B)\\0(x\notin B)\end{cases}\tag{2.52}$$

を　f,g として採用して，(2.51)を適用すると，

$$\lim_{t\to\infty}P(A_t\cap B)=P(A)P(B)\tag{2.53}$$

が導かれる．ただし $P(R)$ はR内の点が代表する状態が実現する確率を表し，等エネルギー面全体に占めるRの割合 $\Gamma(R)/\Gamma_E$ に等しい．各部分領域の測度と等エネルギー面の全測度 Γ_E とを用いると，(2.51)は

$$\lim_{t\to\infty}\frac{\Gamma(A_t\cap B)}{\Gamma_E}=\frac{\Gamma(A)}{\Gamma_E}\frac{\Gamma(B)}{\Gamma_E}$$

のようにも書き直され，これから上記の命題を表す関係式

$$\lim_{t\to\infty}\frac{\Gamma(A_t\cap B)}{\Gamma(A)}=\frac{\Gamma(B)}{\Gamma_E}\tag{2.54}$$

が導かれる．任意の領域A内の各点が時間がたつとともに，S_E 内の任意の部分Bに一様に広がり，あたかもAの部分の流体が Γ_E 内の流体全体にわたって一様に混合していくかのようにふるまうのである．以上でわかったように，(2.51)のかわりに，(2.53)または(2.54)を混合性の条件とみなすこともできる．ところで，(2.53)は，B＝Aであると，

$$\lim_{t\to\infty}P(A_t\cap A)=P(A)^2$$

となるので，Aが不変部分である場合には，$A_t\cap A=A$ となることを考慮すると，

$$P(A)=P(A)^2$$

が導かれる．したがって $P(A)=1$ または0であって，不変部分は S_E 全体か0集合かに限られる．これはエルゴード系の上

位の段階にある体系としては当然ながら，混合系がエルゴード的であることを示している．

アンサンブル密度 $\rho(x)$ が，$t=0$ に，ある非平衡状態に相当する $\rho_0(x)$ に等しいとすると，リウヴィルの定理によって，時刻 t におけるアンサンブル密度は $\rho_0(x_{-t})$ によって与えられる．(2.50) に現れる g の変数 x_t を x_{-t} にとりかえ，$g=\rho_0$ に選ぶと，(2.51) は，ある力学量 $f(x)$ の時刻 t における平均値（観測値）

$$<f>_t \equiv \int f(x)\rho_0(x_{-t})\mathrm{d}\Gamma_{\mathrm{E}}(x) \tag{2.55}$$

が $t\to\infty$ とともに，等エネルギー面上の平均値

$$<f>=\Gamma_{\mathrm{E}}^{-1}\int f(x)\mathrm{d}\Gamma_{\mathrm{E}}(x), \quad \left(\Gamma_{\mathrm{E}}=\int \mathrm{d}\Gamma_{\mathrm{E}}(x)\right) \tag{2.56}$$

に近づくことを表す（Γ_{E} は等エネルギー面の測度）．つまり，混合系における f のアンサンブル平均は時間がたつと，ミクロカノニカル平均に近づいていくのである．必ずしも，アンサンブル分布そのものがミクロカノニカル分布に近づくというわけではない．このことは，ギブス以来，統計力学において，S_{E} 内の小領域にわたる ρ_t の平均 $\bar{\rho}_t$ が，いわゆる粗視化されたアンサンブル分布としてミクロカノニカル分布もしくは熱平衡分布に近づくとする考え方につながるものである．ρ_t そのものに関するエントロピーは一定の値を保つのに対して，$\bar{\rho}_t$ に関する粗視化されたエントロピー

$$S=-k_{\mathrm{B}}\int \bar{\rho}_t(x)\ln\bar{\rho}_t(x)\mathrm{d}\Gamma_{\mathrm{E}}(x) \tag{2.57}$$

は単調に増大し，熱平衡値 $k_{\mathrm{B}}\ln\Gamma_{\mathrm{E}}$ に近づく．

混合性の有無は対相関度 $\Delta_t(f,f)$ のスペクトルにも現れる．すなわち混合性のある場合には，ω について連続なスペクトル関数 $D(\omega)$ を用いて，対相関度は

$$\Delta_t(f,f)=\int D(\omega)\exp(\mathrm{i}\omega t)\mathrm{d}\omega \tag{2.58}$$

のように表される．一方，混合性のない場合には，不連続スペ

クトルの表式

$$\Delta_t(f, f) = \sum_i D_i \exp(\mathrm{i}\omega_i t) \tag{2.59}$$

が成り立つ．

混合性の有無によって，軌道にもいちじるしい特徴が現れる．混合系の場合には，ある一点から出発している軌道は等エネルギー面 S_E のこちらの周辺からむこうの周辺へと横断あるいは縦断して，それほど長くない時間 τ のうちに，密度は薄くて，まばらではあっても，S_E 全体に広がる．その後も同様な縦断横断を繰り返して，ただそれ以前とは，少しずれたコースをたどって，S_E 上を前よりはこまかい網の目でおおっていくという状況を呈する．だから，それ相当に粗視的に大ざっぱに見るかぎり，τ や $2\tau, 3\tau$ ほどの時間でも S_E の全面が網の目でおおわれているように見える．もちろん，こまかく見れば，すきまだらけであるが，時間が長く経過すればするほど，すきまが埋められていくのである．それに対して，混合性を欠く場合の軌道は S_E 内を局部ごとに順次おおっていくので，同じ τ 程度の時間では，軌道は一部のせまい領域を割合密におおうだけで，その他の領域にはまったく軌道が存在していないという状況を呈する．このような状況が混合性の欠如につながるのである．一定の領域の時間発展については，混合性のある場合には，その表面が，まるみのある形から地図上のリヤス式海岸線のように屈曲の多い形へどんどん変っていくことになる．ボールのような形から海綿のような形へ変っていくといってもよい

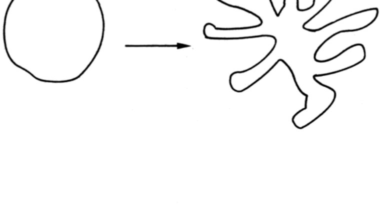


図 2.3　領域の時間発展（混合性）

だろう(図2.3). このような図形はフラクタルの理論の研究対象となるものである.

混合性の原因は, 運動の局所的不安定性にあると考えられる. 局所的不安定性というのは, 二つの隣りあった軌道が, 時間がたつにつれて離れていき, 最初 d_0 であった距離の時刻 t における値 $d(t)$ が

$$d(t)=d_0\exp(\lambda t) \qquad (\lambda>0) \tag{2.60}$$

のように増大する性質をさしている. $\boldsymbol{\lambda}$ は一般に等エネルギー面上の状態点(位相点)の関数である. この性質があると, 最初はあまりに接近し合っていて, 観測では区別がつかない二点が時間がたつとともに, 明瞭に区別がつけられるようになるから, 最初どの軌道に属していたのかについては, 確率論的考察を適用するのがふさわしいのである. 2.3節の末尾で触れたシナイらの証明した1個の剛体円盤の体系の示すエルゴード性(混合性も具える)もこのような性格のものであり, 同様な証明はできないものの, ボルツマン方程式における衝突数の仮定を保証するのも, このような混合性であるに違いないと考えられる.

(2.58)に基づいて, 対相関度(2.50)に対しては

$$\Delta_t(f,g)\sim\exp(-\lambda_c t) \tag{2.61}$$

が導かれ, 混合性の存在がわかるのである. 対相関時間の逆数 $\boldsymbol{\lambda}_c$ は位相空間における $\boldsymbol{\lambda}$ のある種の平均

$$\boldsymbol{\lambda}_c=\langle\lambda\rangle_c \tag{2.62}$$

として与えられ, $\boldsymbol{\lambda}$ と同程度の値をもつ.

電気伝導度の公式(1.100)は電流密度の自己相関関数 $(j(t), j)$ を用いて表されているが, その相関時間が微小であること, すくなくとも有限であることが仮定されている. $f=g=j$ として, (2.51)の関係が成り立つのである. さもなければ(1.100)の右辺の積分の上限は ∞ に置き換えられない. 他の輸送係数についても同様である. 一般的には電流密度と熱流密度とのように, 異る量の相関関数についても(2.51)の関係が成り立つ

と考えられる．このように，この公式を適用することのできる体系は混合系でなければならない．

2.4　ベルヌーイ系，パイ製造の法則

K系のことは後まわしにして，まず最高の段階にあるベルヌーイ系について論じよう．それは，決定論的運動法則に従いながら，さいころやルーレットのように，結果がまったく不定で予期できない体系である．うどん粉やそば粉をねったり，ケーキのパイをつくるとき，小麦のねり粉の各部分の移動の過程が興味深い実例を提供する．この過程における各部分の移動を与える変換はパン屋の変換とか，パイ変換とか，パイこね変換とかよばれる．図2.4aのような一辺1の正方形を考える．これを図2.4bのように横に2倍に延すとともに，高さを半分にする．さらにそれをまんなかで縦に半分に切断して，その右半分を図2.4cのように左半分の真上にのせる．このような変形によって正方形内の各点の受ける変換(a)→(c)がパイ変換である．各部分の受ける変換は各点における密度を不変に保ち，リウヴィルの定理にかなっているので，この体系はハミルトン系に対応するものと考えられる．

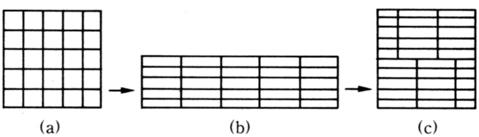


図2.4　パイ変換

これを繰り返すと，どうなるか．正方形内の各点を直交座標 x, y で表す．$x \in [0, 1)$, $y \in [0, 1)$ であるが，パイ変換 U は点 (x, y) を

$$U(x, y) = \begin{cases} 2x, y/2) & (0 \leqq x \leqq 1/2) \\ (2x-1, (y+1)/2) & (1/2 < x \leqq 1) \end{cases} \tag{2.63}$$

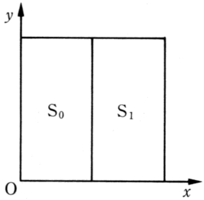


図 2.5　分割

に移すことがわかる．2 進数表示によると，いずれも 0 または 1 の値をとる変数 $x_1, x_2, x_3, \cdots; y_1, y_2, y_3, \cdots$ などを用いて，各座標は，$x=0.x_1x_2x_3\cdots$, $y=0.y_1y_2y_3\cdots$ のように表される．(x, y) と $U(x, y)=(Ux, Uy)$ との 2 進数表示を上下に並べて

$$\begin{aligned} x&=0.x_1x_2x_3\cdots, \quad & y&=0.y_1y_2y_3\cdots \\ Ux&=0.x_2x_3\cdots, \quad & Uy&=0.x_1y_1y_2y_3\cdots \end{aligned} \tag{2.64}$$

と書いて比べてみる．正方形を図 2.5 のように，左右に二等分して，おのおの S_0, S_1 とする．x_1 が 0 であるか，1 であるかに従って，点 (x, y) は S_0 にあるか，S_1 にあるかである．それに対して，$U(x, y)$ は，x_2 が 0 であるか，1 であるかに従って，S_0 または S_1 にあることになる．つまり (x, y) は領域 S_{x1} に存在するのに対し，$U(x, y)$ は領域 S_{x2} に存在する．以下同様に，$U_{n-1}(x, y)$ は領域 S_{xn} に存在する．$x_1, x_2, \cdots, x_n, \cdots$ などはすべて互いに相関しあうことはまったくないから，パイ変換は必然の過程であるにもかかわらず，いちいち次の結果に対しては，サイコロをふるときと同じように，何の予言もできないのである．小数点以下ある桁までは完全に一致していて，観測の精度ではまったく区別のつかない範囲内にある点同士でも，その桁以下には 0 または 1 が無関連に現れ，運動を表す変換（下の桁が上ってくる）によって，すべて互いに関連なく散らばってしまうからである．運動がこのような変換によって進行する体系をベルヌーイ系という．

図 2.4 で，(b) から (c) へ移るときに，真中で切断するかわ

りに，右半分を左半分の上に折り曲げて接着するというパイ変換も考えられる．(2.63)に代るこの場合の変換は

$$U(x, y)=\begin{cases} (2x, y/2) & (0\leqq x\leqq 1/2) \\ (2-2x, 1-y/2) & (1/2<x\leqq 1) \end{cases} \tag{2.65}$$

によって与えられる．x 座標の変換のみに注目して，次々の変換 $x\to Ux\to U_2x\to U_3x\to\cdots$ による変換点をみていくと，それらがカオス的に不規則に $[0, 1)$ の区間をおおっていくことがわかる(後出のテント変換の図2.10を参照)．

パイ変換はあまりにも単純な数理的ミニチャに過ぎず，物理学者の欲求を満すわけにはいかないかも知れないが，微視的には，必然の法則に従いながら，観測上の問題としては，確率論的観点が必然的になるという，統計熱力学的真理を具現していて，興味深い．微視的世界の記述から巨視的世界の記述に移るとき，観測の精度がどれほど上っても，未来の予想については，確率論的考察が導入されなければならないのである．上述のパイ変換の場合でいえば，観測によっては同一点とみなされながら，時間がたつと，大幅に食い違ってきて，その挙動が予測を許さず，確率論的考察にふさわしいのである．

2.5 KS(コルモゴロフ-シナイ)エントロピーそしてK系

図2.5はパイの正方形内における位置を二分したものであるが，この図はまた気体分子を入れた容器とみなしてもよい．容器は壁で真中がしきられているが，分子は壁にあけられている孔を通って左右どちらの部分へも移動できる．総数 N 個の分子のうち左半分にある分子の個数 n を問題にして，時刻 t における n の値が問題になる．容器内をもっと多くの部分に分けてもよい．等エネルギー面(または，ある集合)を形式的には同じように考えて，いくつかの互いに重ることのない合計 z 個の区域 $S_1, S_2, \cdots, S_i, \cdots S_z$ に分割する．このような，区域 S_i などから成る分割 $S=\{S_i\}$ を考える．コルモゴロフはこのような

分割にたいし，統計力学や情報理論で通例のように，エントロピーを各区域の確率測度 $\mu(S_i)$ ［ミクロカノニカル測度であり，面積 $\Gamma(S)$ を等エネルギー面 S_E の全面積 Γ_E で割ったもの］を用いて

$$\eta(S)=-\sum_i \mu(S_i)\ln\mu(S_i) \tag{2.66}$$

によって与えた．$\eta(S)\geqq 0$ が成り立つが，等式はどれかの $\mu(S_i)$ のみが1に等しく，他は0であるときに該当する（$0\ln 0=0$ とみなす）．この場合には，$S_i=\Gamma_E$ である．$\eta(S)$ が最大値をとるのは，すべての $\mu(S_i)$ が等しく $1/z$ である場合で，その値は $\ln z$ に等しい．

2通りの分割 $S=\{S_i\}$，$S'=\{S'_j\}$ について，$S_i\cap S'_j(i=1,\cdots,z;j=1,\cdots,z')$ のすべてを区域とする分割をそれらの和 $S\vee S'$ と定義する．和 $S\vee S'$ のエントロピーは

$$\eta(S\vee S')=-\sum_{i,j}\mu(S_i\cap S'_j)\ln\mu(S_i\cap S'_j) \tag{2.67}$$

によって与えられる．分割 S' の区域のどれかにあることを条件とする分割 S の条件付きエントロピーを $\eta'(S/S')$ と記す．それは

$$\eta'(S/S')=-\sum_j \mu(S'_j)$$
$$\sum_i[\mu(S_i/S'_j)\ln\mu(S_i/S'_j)] \tag{2.68}$$

によって与えられる．ただし

$$\mu(S_i/S'_j)=\mu(S_i\cap S'_j)/\mu(S'_j) \tag{2.69}$$

は分割 S' について区域 S'_j が実現している状況のもとで，分割 S における区域 S_i が実現することの条件つき確率を表す．

分割 S における各区域は位相点の運動を表す変換 $x\to x_t=U_t x$ によって

$$S_i\to S_i(t)=U_t S_i \tag{2.70}$$

のように変換される．区域 $S_i(t)$ を生ずる分割を $S(t)$ と記すことにする．運動によって生ずる区域の変化に関連して，(2.67) における S' として S 自体の時間発展 $S(j\tau)$（j は整数）

を採用して,

$$h(S,\, U_\tau) \equiv \lim_{n\to\infty} \eta\left(\bigvee_{j=0}^{n-1} U_{j\tau} S\right)/n \tag{2.71}$$

を定義する．これに対して

$$h(S,\, U_{k\tau}) = \lim_{n\to\infty} \eta\left(\bigvee_{j=0}^{n-1} U_{jk\tau} S\right)/n$$

$$= \lim_{n\to\infty} k\eta\left(\bigvee_{j=0}^{i(n-1)} U_{j\tau} S\right)/(nk)$$

$$= kh(S,\, U_\tau) \tag{2.72}$$

が導かれ，したがって

$$h(S,\, U_\tau)/\tau = h(S,\, U_{k\tau})/(k\tau)$$

が成り立つ．この関係からその左辺の量が k すなわち τ を単位にして測った時間に依存しないことがわかる．そこでコルモゴロフに従って，運動の変換 U_t に対するエントロピー(KS エントロピー) h を

$$h(U_\tau)/\tau \equiv \sup_S h(S,\, U_\tau)/\tau = h \tag{2.73}$$

によって定義する．右辺の h は分割 S にも時間にも依存しない．

物理的には，分割 S はある巨視的物理量 $f(x)$ の測定精度に適応して定められる．すなわち $x \in S_i$ であるとき，$f(x)$ の測定値は f_i に等しく，f_i が測定される確率は $P_i = \mu(S_i)$ によって与えられる．さらに一般には，n回の観測，すなわち，時刻 0 に f_{i0} が，$-\tau$ に f_{i1} が，時刻 -2τ に f_{i2} が，以下順次さかのぼって，時刻 $-(n-1)\tau$ に $f_{i\,n-1}$ が観測されるn重複合確率は

$$P(f_{i0},\, f_{i1},\, \cdots,\, f_{i(n-1)}) = \mu(S_{i0} \cap S_{i1} \cap \cdots S_{i(n-1)}) \tag{2.74}$$

によって与えられる．これを用いると，(2.71)は

$$h(S,\, U_\tau)$$

$$= \lim_{n\to\infty} \sum_{i=0}^{z} \sum_{i_1=1}^{z} \cdots \sum_{i_{n-1}=1}^{z} [-P(f_i,\, f_{i_1},\, \cdots,\, f_{i(n-1)})]$$

$$[\ln P(f_i,\, f_{i1},\, \cdots,\, f_{i(n-1)})]/n \tag{2.75}$$

のように表すことができる．

また時刻 $-\tau$ に f_j が観測された後に時刻 0 に f_i が測定されるという条件つき確率は,

$$P(f_i/f_j)=\mu[S_i\cap S_j(\tau)]/\mu[S_i(\tau)] \tag{2.76}$$

に等しい. 同様に時刻 $-\tau$ に f_{i1} が, 時刻 -2τ に f_{i2} が, 以下順次, 時刻 $-n\tau$ に f_{in} が観測された条件下における現在値 f_i に関する n 重条件つき確率は

$$P(f_i/f_{i1},\cdots,f_{in})=\mu[S_i\cap S_{i1}(\tau)\cdots\cap S_{in}(n\tau)] \\ /\mu[S_{i1}(\tau)\cap S_{i2}(2\tau)\cdots S_{in}(n\tau)] \tag{2.77}$$

によって与えられる. また条件付き複合確率のエントロピーについて

$$\begin{aligned}&\eta'[S\wedge(U_\tau S\vee\cdots\vee U_{n\tau}S)]\\ &=-\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{z}\sum_{i_1=1}^{z}\cdots\sum_{in=1}^{z}P(f_{i1},\cdots,f_{in})\\ &\quad P(f_i/f_{i1},\cdots,f_{in})\ln P(f_i/f_{i1},\cdots,f_{in})\\ &=\sum_{i=1}^{z}\sum_{i_1=1}^{z}\cdots\sum_{in=1}^{z}P(f_i,f_{i1},\cdots,f_{in})\\ &\quad[\ln P(f_i,f_{i1},\cdots,f_{in})-\ln P(f_{i1},\cdots,f_{in})]\\ &=\lim_{n\to\infty}\left[\eta\left(\bigvee_{j=0}^{n}U_{j\tau}S\right)-\eta\left(\bigvee_{j=0}^{n-1}U_{j\tau}S\right)\right]\end{aligned}$$

が導かれる. 一方, 容易にわかるように, 表式(2.71)は

$$h(S,U_\tau)=\lim_{n\to\infty}\left[\eta\left(\bigvee_{j=0}^{n-1}U_{j\tau}S\right)-\eta\left(\bigvee_{j=0}^{n-1}U_{j\tau}S\right)\right]$$

のようにも表される. これら 2 式を比較することによって, (2.71)を

$$h(S,U_\tau)=-\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{z}\sum_{i_1=1}^{z}\cdots\sum_{in=1}^{z}P(f_i,f_{i1},\cdots,f_{in}) \\ [\ln P(f_i,f_{i1},\cdots,f_{in})-\ln P(f_{i1},\cdots,f_{in})] \tag{2.78}$$

と書き換えることができる. $h(S,U_\tau)>0$ がすべての分割について成り立つならば, 現在までに, 巨視的物理量 $f(x)$ の測定をあらかじめ, どんなに多数回重ねていても, 現在の測定値は確定しないことが, (2.78)からわかる. このような性質を K 性といい, K 性を具えた体系を K 系という. このように, 相空間の分割の仕方によらず, $h(S,U_\tau)>0$ であれば, その体系

はK系である．

例として，パイ変換のK性を調べてみよう．一辺1の正方形に(2^r-1)個の縦線を入れて，2^r個の互いに等面積の短冊型の長方形をつくる分割をA_rと名づけ，横線を入れて同様にする分割をB_rと名づける．A_1はパイ変換によってB_1になる．このことを$A_1 \to B_1$のように記そう．A_2にパイ変換を施すと，$A_2 \to A_1 \vee B_1$になり，もう一度施すとB_2になる（$A_2 \to A_1 \vee B_1 \to B_2$）．以下，$A_3 \to A_2 \vee B_1 \to A_1 \vee B_2 \to B_3$，そして一般に$A_r \to A_{r-1} \vee B_1 \to A_{r-2} \vee B_2 \to \cdots\cdots \to A_1 \vee B_{r-1} \to B_r$のように変換される（図2.4にならって図解してみよ）．パイ変換をUとすると，$U_r A_r = B_r$が成り立つのである．B_sの変換は簡単で，$UB_s = B_{s+1}$である．これらの考察を頼りにして，$A_r \vee B_s$にパイ変換を$(n-1)$回$(n>r)$施してみると，$U_{n-1} A_r \vee B_s = B_{s+n-1}$であることがわかる．(2.71)で$U_\tau$としてパイ変換$U$を採用して，$S$を$A_r \vee B_s$とみなすと，(2.71)は

$$h(S,\,U)=\lim_{n\to\infty}\eta\left(\bigvee_{j=0}^{n-1} U_j(A_r \vee B_s)\right)/n$$

となるが，上述の変換に関する考察を利用すれば，

$$\bigvee_{j=0}^{n-1} U_j(A_r \vee B_s) = A_r \vee B_{s+n-1}$$

が導かれ，正方形は$2^{r+s+n-1}$個の領域に分割されることがわかる．したがって

$$\begin{aligned} h(S,\,U) &= \eta(A_r \vee B_{s+n-1})/n \\ &= -\lim_{n\to\infty}\sum_g [\mu(g)\ln\mu(g)]/n \\ &= -\lim_{n\to\infty} 2^{s+r+n-1}[2^{-(s+r+n-1)}\ln 2^{-(s+r+n-1)}]/n \\ &= \ln 2 > 0 \end{aligned} \tag{2.79}$$

となって，パイ変換系はたしかにK系であることがわかる．(2.79)第3式では，$g=1,\cdots,2^{s+r+n-1}$は分割$A_r \vee B_{s+n-1}$における総計$2^{s+r+n-1}$個の区域の各々の番号を表し，それらについて総和が行われるのである．

2.6　散逸系の力学(カオスの理論)におけるエルゴード性

これまでは統計力学の成立に関連して，もっぱらハミルトニアンに基づいて運動するハミルトン系(エネルギー保存則が成り立つ，いわゆる保存系)ないし保測変換に従う体系におけるエルゴード性をめぐる問題について論じた．ボルツマン以来，エルゴードの問題とよばれているこの問題で考察されるのは，無数の原子(物質の基本単位)からなる体系である．しかし力学系の研究では，抵抗力が働いていて，運動方程式がハミルトニアンから導かれない巨視的体系，いわゆる散逸系の力学も考察され，カオス現象の理論的根底が解明されている．散逸系でも，エルゴード性が問題になる．流体力学でよく知られているナヴィエ-ストークス方程式などは散逸系の力学を扱う一つの典型であり，流れが激しくなるとともに流体の運動が層流から乱流に移行する現象が，この方程式に基づいて理解できると考えられる．対流や熱伝導などの影響も導入されることもある．そのような方程式に基づいて，計算機実験が行われることも多い．

ナヴィエ-ストークス方程式は複雑であり，複雑な流れである乱流などは，この方程式の複雑さの反映であって，少数の変数の時間変化を支配する運動方程式などに基づいて，把握できるものではないとするのが伝統的な考え方であった．しかし，最近のカオス理論の発展によって，少数の変数の運動方程式に基づいて，乱流のような，一般的にいってカオス(混沌)状態の出現が導かれることが明かになった．

一般に，s 個の変数を s 次元ベクトル空間の座標とみなし，ベクトル $\boldsymbol{x}=(x_1, x_2, \cdots, x_s)$ を導入すると，運動方程式を

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}) \tag{2.80}$$

のように表すことができる．$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})$ は微分可能な関数である．時間をそのまま連続変数として記述するこのような運動方程式

に関してカオスが現れるのは，$s \geqq 3$ の場合である．その解は，時間発展を表す適当な非線形演算子 U_t を用いて

$$\boldsymbol{x}(t)=U_t\boldsymbol{x}(0)=\boldsymbol{\Phi}_t[\boldsymbol{x}(0)] \tag{2.81}$$

のように表される．時間を離散的に扱える場合には，時刻を整数で表して，

$$\boldsymbol{x}(n+1)=U_1\boldsymbol{x}(n)=\boldsymbol{\Phi}[\boldsymbol{x}(n)] \tag{2.82}$$

によって時間発展が与えられる．このような写像は連続的な時間についての運動方程式(2.80)から導かれることがある．それには，位相空間内に一つの断面(超平面)を考えて，軌道がその断面を通過する点を追跡するとよい．通過する時刻の順に番号をつけると，次々の点に対して(2.82)のような方程式が導かれる．このような超平面をポアンカレ断面といい，この断面上の変換(2.82)によって与えられる変換をポアンカレ写像という．たとえば，3次元空間のトーラスの輪を切断する平面を軌道が通過する場合を考えてみればよい．運動を調べるのに，ポアンカレ写像が役立つことも多い．

位相空間の体積 V の(2.80)による時間的変化率は

$$\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\sum_{i=1}^{s}\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i}=\sum_{i=1}^{s}\frac{\partial F_i}{\partial x_i} \tag{2.83}$$

によって与えられ，保存系(ハミルトニアン系)では0である．散逸系では，その長時間平均が負である．

このような運動による軌道が，初期条件のわずかな相違によって，いちじるしく変ってしまう場合(対初期条件敏感性の存在)には，この運動をカオス的であるという．すでに触れたように，時間を連続的に考える場合には，$s \geqq 3$ でないと，カオスは現れない．まず，離散的時間の場合を考えることにする．二つの軌道間の初期値が $\delta x(0)$ だけ違うと，その後の各瞬間における両軌道の間のくい違い，あるいは誤差は

$$\delta x(1)=\frac{\mathrm{d}\phi[x(0)]}{\mathrm{d}x(0)}\delta x(0),\ \cdots,$$

$$\delta x(n)=\frac{\mathrm{d}\phi[x(n-1)]}{\mathrm{d}x(n-1)}\delta x(n-1)$$

$$=\frac{\mathrm{d}\phi[x(n-1)]}{\mathrm{d}x(n-1)}\frac{\mathrm{d}\phi[x(n-2)]}{\mathrm{d}x(n-2)}\cdots$$

$$\cdots\frac{\mathrm{d}\phi[x(0)]}{\mathrm{d}x(0)}\delta x(0) \tag{2.84}$$

のように発展する．このような時間的発展について

$$\lambda=\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\log\left|\frac{\mathrm{d}\phi[x(N-1)]}{\mathrm{d}x(N-1)}\frac{\mathrm{d}\phi[x(N-2)]}{\mathrm{d}x(N-2)}\cdots\frac{\mathrm{d}\phi[x(0)]}{\mathrm{d}x(0)}\right| \tag{2.85}$$

を定義し，これを特性指数またはリアプノフ指数とよぶ．誤差 δx は，$N\to\infty$ の極限では

$$\delta x(N)=\delta x(0)\exp(\lambda N) \tag{2.86}$$

のような変化を示すのである．$\lambda>0$ であると，誤差は指数関数的に増大する．したがって，初期条件が少し違うだけで，その後の軌道が大幅にずれてしまうのである．すでに触れたように，このような初期条件に敏感な性質に基づく現象がカオスである．カオス性とは初期条件敏感性であり，カオス的な体系とはカオス性をもつ体系のことである．このような体系では，観測に基づく未来の状態の決定論的予測はつかなくなる．観測にはある程度の誤差はつきものであるため，観測によって一定の初期条件が満されているとみなされても，初期の誤差範囲は時間とともにどんどん拡大して，その範囲内のどの値が観測されるかは確率論的に決ることにしかならないのである．カオスはハミルトン系でも起りうる．このことが，気体運動論における衝突項に確率論的性格を与えているのであり，ロシュミットらの批判に対するボルツマンの回答の今日的表現である．混合性の原因として述べた局所的不安定性を表す式(2.60)は(2.86)に他ならない．連続的時間の場合のカオスは3次元相空間以上でのみ起り，1次元，2次元相空間では起らない．運動方程式の解の唯一性に基づいて，軌道が交差する(面積が有限な等エネルギー面内で，近接しあう軌道対が次第に離れていくと，3次元以上でないと，いつかは交差する)ことは許されないからである．

散逸系では，相空間の体積が時間とともに収縮していくが，ある領域内の点は時間がたつとともに，アトラクタ(attractor) A に吸引されていく．別の領域に対しては別のアトラクタがあってもよい．ハミルトン系の場合と同じように，散逸系に関してもエルゴード性が考えられ，バーコフの定理が成り立つ．ハミルトン系の場合の等エネルギー面のかわりにアトラクタ上におけるエルゴード性が問題になる．$f(x)$ を可積分関数(ある物理量を表す)とすると，

(1) ほとんどすべての点 $x(0)$ について，f の長時間平均の極限

$$\bar{f}=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f[x(t)]\mathrm{d}t \tag{2.87}$$

が存在する．

(2) 長時間平均(2.87)を用いて，軌道がAの各点に滞在する時間を表す確率測度 $\rho(x)$ が $x(\in A)$ に対して，

$$\bar{f}=\int f(x)\rho(x)\mathrm{d}\Gamma(x) \tag{2.88}$$

によって定義される．Aが測度論的不可分割性をもつならば，$\bar{f}$ の値はほとんど(測度 0 の点は別にして)初期状態 $x(0)$ に依存しない．これが散逸系に対するエルゴード性である．ハミルトン系の場合には，$\rho(x)$ はミクロカノニカル分布であって，等エネルギー面上で一定であるが，ここではアトラクタ上で一定であるとは限らない．カオスの理論は，このようなエルゴード性が成り立つという仮定のもとに論じられる．

アトラクタは問題の体系の相空間の体積が収縮していく結果として生ずるのであるから，一般にその次元はその体系の全相空間の次元 s よりは小さい．アトラクタAについては運動に対する不変性 $U_tA=A$ が成り立つわけで，自己相似的である．自己相似性はフラクタルとよばれる図形の特徴でもある．フラクタル図形の複雑さの特徴を捉えるのに，ハウスドルフ次元とよばれる数が定義される．まず，直径 $d_k(<r, k=1,2,\cdots)$ の円あるいは超円でAをおおい，ハウスドルフ測度なる量

$$m_\alpha(A)=\lim_{r\to 0}\inf\sum_k (d_k)^\alpha \qquad (2.89)$$

を定義する．そのうえで，ハウスドルフ次元を

$$\dim_{\mathrm{H}} A=\sup\{\alpha\,;\,m_\alpha(A)>0\} \qquad (2.90)$$

によって与えるのである．α が大きいうちは $m_\alpha(A)=0$ で，α を減らしていって α がある値 α_{H} に達すると突然 $m_\alpha(A)=\infty$ になる．その値 α_{H} がハウスドルフ次元を与える．フラクタル集合では，ハウスドルフ次元が普通の次元(位相数学的次元)に等しくなく整数でない．アトラクタがフラクタル集合である場合には，フラクタル・アトラクタという．それに対して，アトラクタ上の運動がカオス的であるものはカオス的アトラクタまたは異様なアトラクタ(strange attractor)とよばれる．異様なアトラクタがカオス現象の本質である．カオス的，フラクタル的の両方を兼ねるアトラクタも多いが，本来，両者は互いに独立な概念である．いくつかの散逸的力学系におけるアトラクタについて考えてみよう．

① ファン・デル・ポール発振　　振幅が小さいうちは，正の抵抗力が働くが，振幅がある程度増すと，抵抗力が負に転ずるような振動子について考える．その実例である，図2.6a, b のような電気回路に対しては，ファン・デル・ポール方程式とよばれる方程式

$$\ddot{x}-\epsilon(1-x^2)\dot{x}+x=0 \qquad (2.91)$$

が成り立つことがわかる．この回路には，電流と電圧との関係が非線形で，それを表す曲線の微係数が部分的に負であるような素子が含まれている．図2.6で，斜影をほどこした箇所がそれを表す．

このような素子は古くは真空管，最近では半導体を用いて実現され，電流制御的負抵抗の場合と電圧制御的負抵抗の場合とが起る．図2.7は典型的な非線形電流・電圧関係を表し，電圧制御の場合(図2.7a)では，横軸が電圧 V を，縦軸が電流 I を表し，電流制御の場合(図2.7b)では，その逆である．図2.

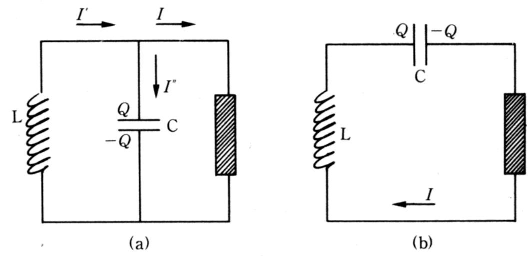


図 2.6 ファン・デル・ポール発振回路

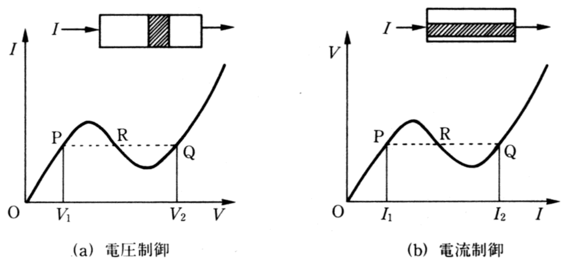


図 2.7 電流電圧間の非線形関係

7a のように，電圧を横軸，電流を縦軸に選ぶことに統一すると，この曲線は N 字形であるのに対して，図 2.7b の曲線は書換えによって S 字形になるので，前者を N 型，後者を S 型ということもある．それぞれ定性的には，

$$I=-aV+bV^2+cV^3 \tag{2.92a}$$

$$V=-a'I+b'I^2+c'I^3 \tag{2.92b}$$

のような 3 次式によって表される．

半導体の性質としては，電流 I と電圧 V とより電流密度 j と電場 E との関係が基本であり，図 2.7 も j-E 図を表すと考えられる．しかし j には導線資料の断面積を掛ければ I が，E

にはその長さを掛ければ V が得られるから，j-E 図から同形の I-V 図が導かれ，尺度の違いは別にして，図 2.7 はどちらにたいしても通用する．図 2.7a も図 2.7b も気相-液相の共存図と似ている．図 2.7a では I が圧力 P に，V が密度 ρ に対応しており，図 2.7b では V が P に，I が ρ に対応している．この対応に従って，定常状態における素子中の電流密度と電場との関係は，熱平衡状態における気相液相の圧力体積間の関係に対応し，過飽和状態や不安定化や，相転移に準じた現象が起るのである．定温，定圧下における二相共存を定めるマクスウェルの作図法は j-E 図(I-V 図)でも E-j 図(V-I 図)にも適用され，P 点と Q 点とは定常状態として共存できる．図 2.7a では，電圧 V_1，V_2 が，換言すれば電場 $E_1=V_1/l$ のドメイン(l は資料導線の長さ)と $E_2=V_2/l$ のドメイン(斜線部分)とが共存し，各ドメインの長さを l_1，$l_2(=l-l_2)$ とすると，導線の両端間の電圧は $V=E_1l_1+E_2l_2$ によって与えられる．同様に図 2.7b では，電流 I_1，I_2 が，換言すれば電流密度 $j_1=I_1/A$ のフィラメントと $j_2=I_2/A$ のフィラメント(斜影部分)とが共存し(A は資料導線の断面積)，各フィラメントの占める断面積を A_1，A_2 とすると，導線の断面を流れる全電流は $I=j_1A_1+j_2A_2$ によって与えられる．

非定常状態に対しては，図 2.6a の回路では，

$$L\dot{I}'+V=0,\quad I+I''=I' \tag{2.93}$$

が成り立つ．ただし V は蓄電器の両極板間の電位差を表し，それはまた抵抗の両端間の電位差にも等しい．極板上の電荷 Q は CV に等しく，また $I''=\dot{Q}$ が成り立つ．これらとともに，(2.92a)を考慮すると，(2.93)から

$$C\ddot{V}+(-a+2bV+3cV^2)\dot{V}+V/L=0 \tag{2.94}$$

が導かれる．

図 2.6b の回路では

$$L\dot{I}+\frac{Q}{C}+V=0 \tag{2.95}$$

が成り立つ．ただしQおよび$-Q$は容量Cのコンデンサの両極板のおのおのにたまる電荷を表し，Qの時間的変化率$\dot{Q}$は回路を流れる電流Iに等しい．またVは抵抗Rの両端の電位差(2.92b)である．それを(2.95)に代入して，両辺を時間tに関して微分すると，

$$L\ddot{I}+(-a'+2b'I+3c'I^2)\dot{I}+\frac{I}{C}=0 \tag{2.96}$$

が導かれる．

電圧に関する方程式(2.94)も電流に関する方程式(2.96)も，電圧，電流および時間の尺度を適当に選び換えると，

$$\ddot{x}-\epsilon(1-2\beta x-x^2)\dot{x}+x=0 \tag{2.97}$$

のように書き表される．ファン・デル・ポール方程式(2.91)は$\beta=0$の場合に相当する．これは，図2.6の回路で非線形素子にすぐ続いて直列に電池(起電力)を挿入することによって実現され，図2.7の曲線の変曲点Rに原点が移る．

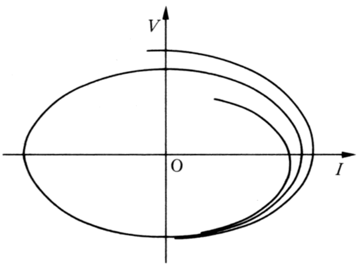


図2.8 ファン・デル・ポール発振のリミット・サイクル

xに関する方程式(2.91)は，括弧内のx^2に比例する項が無視されるならば，振幅が指数関数的に増大する振動解をもち，この回路に振動の成長，あるいは発振が起ることがわかる．しかしx(電圧もしくは電流)があまり増すと，やがて無視したx^2に比例する項が影響し始める(微分抵抗は正となる)結果，成長は止り，I-V図上に描かれる軌道は一つの周期的軌道に

吸収されていくようになる．このような周期的軌道をリミット・サイクルという(図 2.8)．リミット・サイクルの外側の軌道もリミット・サイクルにまきついて，それに吸いこまれていく．

② ロジスティック写像　　離散的時間(整数値)ごとの変換(2.82)において，

$$\phi(x)=Rx(1-x) \qquad (0<x<1,\ 0<R\leqq 4) \tag{2.98}$$

としたものはロジスティック(logistic)写像とよばれる．変換(2.82)を繰り返すと，$x=\phi(x)$ の根 x^* が固定点(ただ一点のアトラクタ)となる．ただし導関数 $\phi'(x)=R(1-2x)$ について $|\phi'|<1$ が成り立つ場合には変換のたびに次第に x^* に近づく(安定な固定点)が，$|\phi'|>1$ の場合には，逆に離れていく(attractor でなく，repeller である)．x-y 図上に曲線 $y=\phi(x)$ と直線 $y=x$ とを描いて，この曲線上の点 P_1 から横軸に平行に直線をひき，直線 $y=x$ との交点を P_2' とし，次に，P_2' から y 軸に平行に直線をひいて，曲線 $y=\phi(x)$ との交点を P_2 とする．以下これを繰り返して，$P_1\to P_2\to P_3\to\cdots$ とすることによって次々の点列が得られる．これらの点列は，$0<R\leqq 1$ では，固定点 $x=0$ に，$1<R\leqq 3$ では，固定点 $x=1-R^{-1}$ に近づく．R がさらに増して 3 を越すと，2 個の定点の間を交互に往復する(1 次元のリミット・サイクル)ようになる．さらに R を増して，$R_2=1+\sqrt{6}$ に達すると，2^2個の点の間を往復する．以後さらに R を増し続けると，2^3個，…，2^n 個，…と次々に倍増した個数の x 値の間をへめぐるようになる．アトラクタであるこれらの x 値と R との関係を表す曲線は図 2.9 に見られるように，熊手状に分岐していき(倍周期分岐という)，$R\to R_\infty(=3.5699456\cdots)$ に達して，$n=\infty$ となり，不規則に無数の連続した値をとるようになる．この段階における x の分布がカオスに対応する．しかし $R>R_\infty$ においても，カオス状に分布せず，周期軌道が現れる窓とよばれる領域が現れる．なか

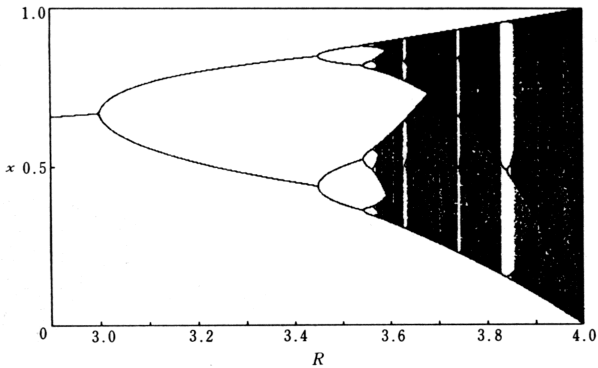


図 2.9　ロジスティック写像における写像点の分布

でも，$R=1+\sqrt{8}$ を越えてから現れる周期 3 の軌道の領域は最大の窓を形成している．

③　テント形写像　　(2.82)の $\phi(x)$ として

$$\phi(x)=A-A|2x-1| \qquad (0<x<1,\ 0<A\leqq 1) \tag{2.99}$$

が採用される．図 2.10 は A の各値に対するテント写像による x 値の分布を表す．とくに $A=1$ の場合はパイ変換(2.65)における x 座標の変換を与え，x の値は区間(0, 1)をすきまなく埋めつくし，パイ変換がカオス化を引き起すことを示している．

④　アーノルド写像　やはり離散的時間ごとの変換で

$$U_1\begin{pmatrix}x_1\\x_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x_1+x_2\\x_1+2x_2\end{pmatrix} \qquad (\mathrm{mod}\ 1) \tag{2.100}$$

によって与えられる．この 2 次元変換の行列式は 1 に等しく，相体積は保存される．行列の固有値の対数，すなわち特性指数

$$\lambda_1=\log\{(3+\sqrt{5})/2\},\quad \lambda_2=\log\{(3-\sqrt{5})/2\} \tag{2.101}$$

のうち，λ_1 は正であるから，初期条件敏感性がそなわっており，カオス的アトラクタであることがわかる．一方 $\dim_H=2$ は整数であるから，フラクタル的ではない．

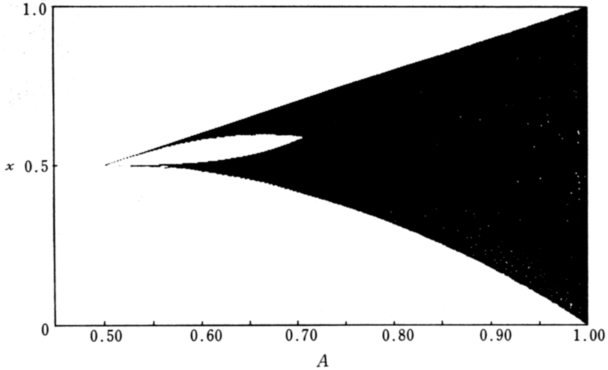


図 2.10　テント写像における写像点の分布

⑤　ローレンツ・アトラクタ　　ローレンツが気象に関連して案出した方程式である．粘性や熱伝導の影響もとりいれた流体力学的方程式(連続無限次元である)を極度に簡略化して，3 変数 x, y, z の運動方程式

$$\dot{x}=-\sigma x+\sigma y,\ \dot{y}=-xz+rx-y,\ \dot{z}=xy-bz \qquad (2.102)$$

をたてたのである．x は対流の速度，y は温度勾配の変動，z は上下の温度差の変化などに対応すると考えられている．x, y, z 以外の文字は定数で，とくに σ は流体力学でプラントル数とよばれるものに当っている．xyz 空間の体積の時間的変化率

$$C\equiv\frac{\partial\dot{x}}{\partial x}+\frac{\partial\dot{y}}{\partial y}+\frac{\partial\dot{z}}{\partial z}=-(\sigma+b+1) \qquad (2.103)$$

は負であり，流体は収縮していくことがわかる．$\sigma=10$，$b=8/3$，$r=28$ の場合を考える．このとき，$C=-41/3$ で，位相

点は単位時間程度で1回りし，その間に $e^{-41/3}\sim10^{-6}$ 倍に縮む．一見，1枚のシートにおさまっているように見えるが，実は多数のシートが密に重なりあっている(図2.11)．

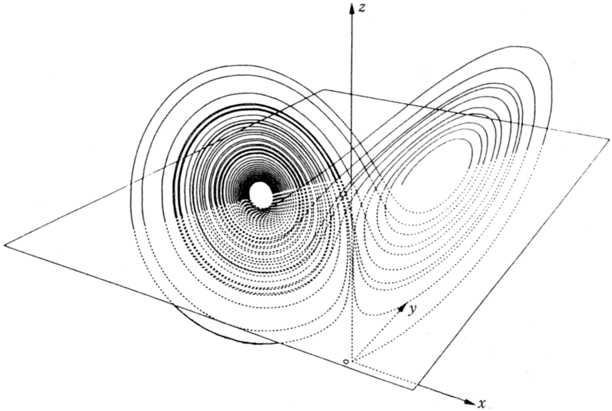


図2.11　ローレンツの方程式(2.102)に基づく，$x=y=z=0$ の近くを初期条件とする軌道($\sigma=10$，$b=8/3$，$r=28$)．(O. Lanford, 1976による)．

(2.102)の少し異なるパラメータ $\sigma=16, b=4.0, r=40.0$ の場合における特殊指数が島田，長島によって $\lambda_1=1.37, \lambda_2=0.00, \lambda_3=-22.4$ と求められている．これをみると初期条件敏感性があって，カオス・アトラクタが現れることがわかる．このアトラクタはフラクタル的でもある($d_H=2.06$)．

⑤　レスラ・アトラクタ　　運動方程式は

$$\dot{x}=-y-z, \quad \dot{y}=x+ay, \quad \dot{z}=b+xz-cz \qquad (2.104)$$

によって与えられ($a=0.2, b=0.2, c=5.7$)，ただ一つの非線形項 xz のためにアトラクタが生ずるのである．(2.103)から求められる体積変化率は $C=a+x-c$ になる．カオス的かつフラクタル的アトラクタである($d_H\leqq2$)．後出の図2.12dはレス

ラ・アトラクタを表している．このアトラクタのポアンカレ写像はロジスティック写像によく似ており，基本的にはそれと共通な性質をもっている．

⑥　エノン(Henon)アトラクタ　　離散的時間ごとの変換で，

$$U\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 1-ax_1{}^2+x_2 \\ bx_1 \end{pmatrix} \tag{2.105}$$

によって与えられる．変換行列の行列式は $-b$ に等しく，$a=1.4$, $b=0.3$ のとき，二つの特性指数はそれぞれ $\lambda_1=0.42$, $\lambda_2=-1.62$ であり，$\dim_H=1.26$ であって，カオス的かつフラクタル的アトラクタである．

これらの他にも，ベルーゾフ-ザボチンスキー反応などをはじめとして化学反応に関して，成分の濃度を変数とする方程式が研究され，興味ある結果が得られている．

一般に軌道の誤差(2.86)を各方向について考え，δx_1，δx_2，…，δx_s とし，これら各辺とする超直方体の体積 $\delta V=\delta x_1\delta x_2\cdots\delta x_s$ の膨張率の長時間平均は

$$\begin{aligned}\gamma\equiv\overline{\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}}&=\lim_{T\to\infty}\int_0^T \mathrm{d}t\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\log\delta V\\&=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}[\log\delta V(T)-\log\delta V(0)]\\&=\lambda_1+\lambda_2+\cdots+\lambda_s\end{aligned} \tag{2.106}$$

のように，特性指数の総和として表される．軌道の方向の特性指数は 0 であって，固定点が存在しないときには，特性指数の少くとも一つは 0 になる．ハミルトン系では，$\gamma=0$ であるが，散逸系では $\gamma<0$ である．異様なアトラクタが存在するためには，0, +, − の特性指数が，それぞれ少くとも一つずつ含まれていなければならない．したがってカオスの出現には，3 以上の次元数の相空間であることが必要である．

流れの早さや温度勾配(端的に表す尺度はレイノルズ数 R やレイリー数 R_a である．$R=\rho LU/\eta$．ただし ρ は流体の密度，L は流れのなかにある物体の代表的な長さ，U は物体の速度，

η は流体の粘性率である．$R_a=L^3\beta\rho g\Delta T/\eta$．ただし L，ΔT は上面と下面との間の距離と温度差，β は流体の熱膨張率，g は重力の加速度である)が増すとともに，層流のような秩序的な状態から次々に複雑化する無数の準周期的運動状態へ転移していき，究極的に無限多重周期的運動に達するとともに完全に無秩序な乱流状態(カオス)に到達するのだとするのが，ランダウの出した伝統的な考え方である．定常的な流れからリミット•サイクルに転移し，2 次元トーラス上の運動，3 次元トーラス上の運動，さらに次々に高次元のトーラスへ転移していき，無限次元のトーラスへ到達することによってカオスが実現されるというのである．これが真実であるとすると，ナヴィエ-ストークス方程式のように連続無限多の変数に対する方程式ではないにしても，自由度無限大の体系に関する無限多の変数に対する方程式に準拠するのでない限り，カオスに行きつくことは不可能である．しかし最近の数学色の濃い研究が明かにしたことは，上記の論述にあるように，レイノルズ数やレイリー数のような体系の運動の激しさを律するパラメ-タの増加に応じて，体系の状態は，定常的な流れからリミット•サイクルに転移し，引き続いて 2 次元トーラス，3 次元トーラスと次々に転移して，有限次元トーラスからいきなり異常なアトラクタとよばれる運動状態に到達するというのであり，そしてこの運動状態こそがカオスに他ならないという事実である．であるからこそ，ローレンツ方程式などのように，わずか 3 個の変数(ポアンカレ写像では 1 個の変数でも可能である．この場合には，もちろん変換は離散的時間について断続的に起るだけである)で表される力学系でも，カオスが導かれるのである．実際ローレンツ系やレスラ系のように，3 次元相空間の体系でも異様なアトラクタが存在して，カオスが現れる．式(2.106)の下方で述べたことから，そのアトラクタの特性指数(λ_1, λ_2, λ_3)は$(+, 0, -)$でなければならない．一般に，3 次元力学系のアトラクタは，まず固定点$(-, -, -)$，リミット・サイクル$(0, -, -)$，2 次元

トーラス(0, 0, −)，異様なアトラクタ(+, 0, −)に分類される．図2.12に，これらのアトラクタについて，その様相を示す．

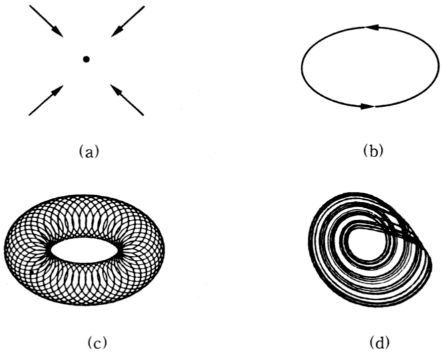


図2.12　3次元力学系におけるアトラクタのリアプノフ数 (a)固定点(−，−，−)，(b)リミット・サイクル(0，−，−)，(c)トーラス(0，0，−)，(d)異様なアトラクタ(0，−，+)．(R. S. Shaw，1981による)

3 量子力学的問題

H 定理批判に対するボルツマンの回答以来，個々の分子の μ 空間における分布関数 f ではなく，Γ 空間における体系の集団すなわちギブス・アンサンブルの分布関数 ρ の運動が問題にされるようになった．その運動を支配するのは，リウヴィル方程式(2.31)である．量子力学では，分布関数に代って密度行列(やはり ρ と記す)が登場する．それは波動関数の二次形式であって，その時間変化はシュレーディンガー方程式から導かれる．

ハミルトニアン(ハミルトン演算子) H の固有関数を ψ_n，固有値を E_n として，定常状態のシュレーディンガー方程式は

$$H\psi_n = E_n \cdot \psi_n \quad (n=1, 2\cdots) \tag{3.1}$$

によって与えられる．$\{\psi_n\}$ は直交完全系であって，体系の状態の波動関数 χ はすべて，複素数列 $\{c_n\}$ を適当に選ぶと

$$\chi = \sum_n c_n \psi_n \tag{3.2}$$

のように表される．時刻 t における，物理量 A のハイゼンベルク演算子 $A(t) = \exp(\mathrm{i}Ht/\hbar)A\exp(-\mathrm{i}Ht/\hbar)$ のこの状態での平均値，すなわち時刻 t における A の観測値は，

$$\begin{aligned} < A(t) > &= (\chi, A(t)\chi) = \sum_{m,n} (m|\rho(t)|n)(n|A|m) \\ &= \mathrm{Tr}[\rho(t)A] \end{aligned} \tag{3.3}$$

によって与えられる．ただし Tr は行列の対角和を表し，$\rho(t)$ の行列要素は

$$(m|\rho(t)|n)=c_m c_n{}^*\cdot e^{i(E_n-E_m)t/\hbar} \tag{3.4}$$

である（$C_n{}^*$ は C_n の複素共役）．これは単一の量子状態，いわゆる純粋状態の密度行列である．z 個の同一の体系から成るギブス・アンサンブルを考えて，$t=0$ に各体系がそれぞれに純粋状態

$$\chi_j=\sum_n c^j{}_n\psi_n \qquad (j=1, 2, \cdots, z) \tag{3.5}$$

にあるとすると，このギブス・アンサンブルについての測定値の平均値も(3.3)のように表されるが，その密度行列 $\rho(t)$ は，各体系ごとに(3.4)のように与えられる z 個の密度行列のアンサンブル平均に等しく，j 番目の体系に対する密度行列を $\rho_j(t)$ を用いて，

$$\rho(t)=\sum_{j=1}^{z}\rho_j(t)/z \tag{3.6}$$

のように表される．密度行列(3.6)によって記述される状態は混合状態とよばれる．$\rho_j(t)$ の行列要素は(3.4)ですべての c_n が j に依存するだけで，時間因子は共通であるから，(3.6)の mn 要素も(3.4)と同じ時間因子を含む．したがって $\rho(t)$ の時間変化は，ノイマン方程式

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=[H, \rho] \tag{3.7}$$

に支配される．これが古典力学におけるリウヴィル方程式(2.31)に該当し，$[H, \rho]/i\hbar$ が(2.31)におけるポアソン括弧 (H, ρ) に当る．

観測量は，密度行列 ρ を用いて，やはり(3.3)のように表され，ρ が古典論におけるアンサンブル密度に当るから，量子論的エルゴード問題も(3.7)の解

$$\rho(t)=\exp(-iHt/\hbar)\rho(0)\exp(iHt/\hbar) \tag{3.8}$$

の長時間平均または極限が問題である．等エネルギー面上で極限

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T \rho(t)=\bar{\rho} \tag{3.9}$$

が存在して，任意の巨視的物理量 A に対して

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T < A(t) > \mathrm{d}t = \mathrm{Tr}(\bar{\rho}A) = \mathrm{Tr}(\rho_\mathrm{E}A) \tag{3.10}$$

が成り立つと，長時間平均がミクロカノニカル平均に等しいことになる．ただし，ρ_E はミクロカノニカルアンサンブル密度 $\delta(E-H)$ を表す。古典論では，相空間のなかで，運動量空間は分離されて，位置座標空間のなかの運動のみを考察すればよく，問題はエネルギーに依存しないが，量子論では，相空間全体を考えなければならず，複雑である．それに関連してエネルギー準位の分布状況や波動関数の様子などが調べられている．一般にエルゴード性はエネルギーが大きくないと成り立たない．古典論に準じて考える上で，密度行列に対応する古典論的分布関数を考えるのが便利であるが，すでに古くウィグナーは

$$\rho_\mathrm{W}=(2\pi\hbar)^{-1}\prod_{i=1}^{f}\int < q_i-\frac{r}{2}|\rho|q_i+\frac{r}{2} > \exp(-\frac{i}{\hbar}p_iq_i)\mathrm{d}r \tag{3.11}$$

を導入し，また伏見は誤差関数を用いてそれを平均して，

$$\begin{aligned}\rho_H(p, q)&=(2\hbar)^{-f}\prod_{i=1}^{f}\int \mathrm{d}q\rho_\mathrm{W}(p', q')\\ &\qquad \exp\{-\sum[(q_i'-q_i)^2+(p_i'-q_i)^2]\}\\ &=\exp\left[\frac{\hbar}{4}\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial^2}{\partial p_i{}^2}+\frac{\partial^2}{\partial q_i{}^2}\right)\right]\rho_\mathrm{W}(p, q)\end{aligned} \tag{3.12}$$

を導入した．前者は負値の領域を含んでいる点で古典論として不都合であり，後者ではそれが解消されている．

体系に電場 $E(t)$ がかけられると，摂動項 $-[P\cdot E(t),\ \rho]$ が(3.7)の右辺に加わる．電場の線形効果を論ずるには，ρ は電場が加わる以前の熱平衡の表式，大カノニカル分布(2.40)すなわち

$$\rho_\mathrm{GC}=K\exp(-\xi N-\beta H) \tag{3.13}$$

で代用され(化学成分を一種類に限定し，粒子数を N とする)，

摂動項は

$$-[P\cdot E(t),\rho_{GC}]=\mathrm{i}\hbar\int_0^\beta \rho_{GC}\mathrm{e}\lambda^H j\mathrm{e}^{-\lambda H}\mathrm{d}\lambda \tag{3.14}$$

と書き直される．これに調子を合せて，密度行列を

$$\rho(t)=\rho_{GC}(1+\int_0^\beta \rho_{GC}\mathrm{e}^{\lambda H}\phi(t)\mathrm{e}^{-\lambda H}\mathrm{d}\lambda) \tag{3.15}$$

として，(3.7)に代入すると，状態演算子 $\phi(t)$ に対して，(1.78)と同型の運動方程式

$$\frac{\partial\phi}{\partial t}+L\phi=j\cdot E(t) \tag{3.16}$$

が導かれる．ただし，$\boldsymbol{\phi}$ がすでに演算子であるから，それに対する作用が

$$L\phi=\mathrm{i}[H,\phi]/\hbar \tag{3.17}$$

によって定義される L は，超演算子とよぶのがふさわしい．古典力学でも Γ 空間における分布関数 $\boldsymbol{\phi}$ に対して(3.16)と同型の方程式が導かれるが，(3.7)の直下で述べた対応により，L はポアソン括弧を用いて

$$L\phi=(\phi,H) \tag{3.18}$$

によって定義される．

場合に応じて，定義を適当に読み替えれば，1.4節における式(1.98)以下の論述はそのまま通用する．たとえば，電気伝導度の公式は(1.100)によって与えられる．リウヴィル方程式による古典力学の場合には，Γ空間が問題である．量子論，古典論いずれの力学的変分原理においても，熱力学的(UKS)変分原理のように単一の密度行列(分布関数)ではなく，時間が互いに逆向きに進む2種類の密度行列(分布関数)が登場し，変分原理は極値問題でなく，停留値問題として与えられる．しかし，時間の反転に対する偶奇性に関して電流など流束が奇性量であるため，密度行列の反転によって不変な偶成分は簡単に消去されて(情報削減)，反転によって符号が変る奇成分のみに関するUKS型の変分原理(極値問題)に帰着され，情報削減が不可逆性を招くことがわかる．さらに気体論に適用して，分子

(固体内の電子気体では伝導電子)間の相互作用に対して摂動近似を施すことによって，2.4節で論じたUKS変分原理そのものが導かれる.

4　結　　語

気体運動論が原子説をめぐる論争の発火点になっただけに，気体運動論の根底を究明するエルゴード性の問題は物理学上，重要な意味をもつと考えられるにもかかわらず，その十分な理論的解明はなされないまま，物理学におけるいわゆる「狂瀾怒濤の時代」を経つつ，統計力学，量子力学が発展して，原子説は物理学の常識となるにいたった．物質科学の基礎理論である統計力学のそのまた基礎を支えると考えられているエルゴードの問題は，その検討は本来不要だという考えさえ存在しつつも，論議がたえず，長く疑問を秘めてきた．その動機となった気体運動論におけるH定理の論拠とされた分子的カオスの仮定あるいは衝突項の仮定の根拠に関する洞察は，近時のカオス理論の発展によっていちじるしく深められた．計算機の画期的な進歩に基づいて，古典力学の含蓄が新しく見直され(ポアンカレなどは時代に先がけてこのことを発掘していたが，世の趨勢はそれを軽視した)，それに伴ってエルゴードの理論がふたたび多くの物理学者，数学者の関心を集めるようになった．単純な不可積分系の計算機による運動の追求がそのような力学的体系の数学的研究を刺激し，カオスの理論とともに，エルゴード理論の含蓄も拡大深化した．

もっとも，このようなカオス理論やさらに近時のエルゴード

理論のモデルはほとんど一体問題など小自由度の体系であり，単純で抽象的なものである．それに反して，統計力学の対象は物質の含有する巨大な数の原子から成る集団であり，とてつもなく巨大な自由度の体系である．このような格差(Γ 空間と μ 空間の格差をも越える)が問題の性格に基本的な差違をもたらさないかという疑問も生じかねない．しかし衝突する剛体球(必ずしも剛体球に限らないが)の集団のエルゴード性は，シナイらの研究によって証明された1個の2次元円盤のエルゴード性(さらに混合性)の存在からも十分に期待できそうである．初期条件に対する敏感性(カオス性)に基づいて，初期条件の識別不能な微小差も，時間の経過につれて，限りなく大差に発展していくために，確率論的運動論が現象の本質であることになる．認識が観測に基づくものであるかぎり，そして観測の精度には限界が存在するかぎり，また真に孤立した純粋な体系などは存在せず，運動が不純微小な影響をこうむるのは不可避であるかぎり，Γ 空間における，一定の限界内の初期条件の範囲は一点とみなさざるをえず，むしろそうみなすべきであり，その一点からまるで違った過程が進行するのであるから，これらの過程のいずれが実現するかは確率論的に指定する他はなく，むしろそうするのが本質的に正当である．これが決定論的力学に基づくカオス論の物理学的数学的本質である．この事実は単純きわまるモデルに関して導かれた結論であるが，それに基づいて，気体運動論ひいては統計力学の確率論的性格も力学の必然的帰結として理解されなければならない．

このような考え方の成立は散逸現象におけるカオスの機構や発展の筋道に関する力学的理解の画期的な進歩とも密接に関連している．かつては，ランダウが考えたように，乱流のようなカオス的現象はナヴィエ-ストークス方程式のような連続的無限自由度に対する方程式に由来するものであって，乱れを支配するパラメタが変化するにつれて，相空間上の軌道の存在する領域がリミット・サイクルから2次元トーラス，3次元トーラ

スへと，m 次元トーラス(m 個の変数の概周期的変化)が，$m=1, 2, 3, \cdots$($m=1$ はリミット・サイクル)の順に，次々に転移を繰り返して，$m\to\infty$ の極限でカオスに到達するものであると信じられた．これが真実であるとすると，自由度が無限である体系でなければ，カオスの発現は見られないことになる．なるほどナヴィエ-ストークスの方程式に現れる変数は空間座標の関数であって，連続的無限の自由度を保有するのであるから，このような条件は容易に満される．しかし，2.6 節で述べたように，$m<3$ であるはずの自由度 3 の体系(ローレンツ系，レスラ系など)でもカオスが出現することは，このような考え方が正しくないことを示している．事実，運動方程式に含まれるパラメタの変化とともに，トーラスの次元は有限で終って，突然いわゆる異様なアトラクタ(ストレンジ・アトラクタ)に転移すると同時にカオスが実現するのである．異様なアトラクタこそがカオスの正体である．また Γ 空間そのものではなく，そのポアンカレ断面上の写像についてみるならば，写像に含まれるパラメータが変化するとともに，倍周期分岐が次々に起って，2^n 周期の写像を繰り返したあげく，パラメタがある一定値に達すると同時にカオスが出現するなど，さまざまな変化の様相を呈する．もっとも，統計力学における確率論的大数法則性の成立は，物質の含有する粒子数の巨大さ，自由度の巨大さによって保証されるものであるし，各種の緩和過程の具体的な巨視的状況は，このような巨大な自由度に根ざしているであろう．

エルゴード性の考察は，直接には，H 定理の成否に関連して始まったのであって，力学と熱力学との間の矛盾に関心が集中したのであるが，H関数の考察自体は当然，不可逆過程の問題と密接な関係がある．2.3 節の末尾で述べた，対相関度は不可逆過程に深い関係がある．混合系に対しては，対相関度について(2.51)が成り立つわけで，1.4 節で述べたように，輸送係数たとえば電気伝導度の公式に含まれる電流密度に対する自

己相関関数についても同様であると考えられる．相関時間 $\tau_c=1/\lambda_c$ (分子運動レベルの時間)に比べて観測時間ははるかに長いと考えられるから，(1.102)における積分の上限 $t-t_0$ を∞に置き換えることができて，公式(1.100)が導かれるのである．

公式(1.100)は，1.4節では，ボルツマン-ブロッホ方程式に基づいて導かれた．普通ボルツマン-ブロッホ方程式は，リウヴィル方程式のように力学的原理のみからは導かれそうにはなく，異質のものとみられる．しかし(1.100)のかたちの公式は3章で述べたように，元来リウヴィル方程式あるいはその量子力学版であるフォン・ノイマン方程式から導かれたのである．それに含まれる電流密度 $j(t)$ の時間的変化を律する基礎方程式がそれぞれの場合で違っており，その違いも，体系が上にも述べた十分な気体運動論的カオス性を具えるならば，事実上解消し，同じ結果をもたらすものと考えられる．またこの力学的段階の公式に関して成り立つ変分原理は，ボルツマン-ブロッホ方程式に対するUKS変分原理がエントロピー生成の原理(不可逆性)を表現する極値問題になっているのに対して，時間反転に対する力学法則の対称性(可逆性)にふさわしく，停留値問題に留る点で違っている．変分原理の変分関数(分布関数または密度行列)は時間反転によって不変な偶成分と奇成分とに分れるが，時間反転に対する電流の反対称性に見合って，変分関数の偶成分を消去する(情報削減に相当する)ことができて，その結果，奇成分に関するUKS原理と同型の極値問題すなわちUKS型変分原理に帰着される．確率化の手続きを経ることなく，情報削減が行われ，力学的過程から，近似を経ることなく，不可逆性が導出されるのである．巨大な自由度をもつ現実的体系に関するエルゴード性，不可逆性の具体的な論証は存在しないだけに，この事実は重要である．

量子力学で派生する問題については3章でわずかに触れただけであるが，物理量の非可換性など量子力学特有の問題が現

れ，問題は複雑になる．しかし実際には，巨視的体系に対しては古典像に近づくであろう．量子論上の問題からエルゴード性の本質について見直しを迫ることは出てきてはいない．

エルゴード問題は少数自由度の体系をめぐって展開され，多くの興味深い結論が導かれているが，これで統計物理学的観点からみて，十分であると満足するか，それとも，数学的成果との間になお相当なギャップが残されていると考えるか．直接実証される性格の問題ではないだけに，なお評価は確定しないかも知れないが，物理と数学との間の交流によって，これら二つの学問分野に存在する本質的な学風の相違がコンピュータ利用の有効性ともあいまって，エルゴード性の問題の洞察に格段の深みをもたらしたことはまちがいない．

参　考　文　献

(1) L. Boltzmann：物理学古典論文叢書，5　気体分子運動論，東海大学出版会（1971）.

(2) P. Cardirola (ed.) : Proc. Internatl. School of Physics, "Enrico Fermi", XIV Course, Academic Press (1960).

(3) J. P. Eckmann and R. Ruelle : Rev. Mod. Phys. 57, 617 (1985).

(4) L. Fermi, J. Pasta and S. Ulam : Los Alamos Report LA-1940 (1955), Collected Paper of Enrico Fermi, Vol. II, p. 977, Univ. Chicago Press (1965).

(5) M. Hénon and C. Heiles : Astron. Phys. 69, 73 (1964).

(6) A. I. Khinchin : Mathematical Foundation of Statistical Mechanics, Dover (1949).

(7) O. Lanford : Lecture Notes in Math. 615, 113 (1976).

(8) J. L. Lebowitz : Ergodic Theory and Statistical Mechanics, Lecture Notes in Phys. 31, (1974).

(9) E. N. Lorenz : J. Atmos. Sci. 20, 130 (1963).

(10) H. Nakano : Interntl. J. Mod. Phys. 82, 757 (1993).

(11) O. E. Rössler : Phys. Lett. 57A, 397 (1976).

(12) D. Ruelle : Chaotic evolution and strange attractors, Cambridge Univ. Press, (1989).

(13) R. Shaw : Chaos and Order in Nature, ed. H. Haken, p. 218 Springer-Verlag (1981).

⒁ G. E. Uhlenbeck and G. W. Ford: Lectures in Statistical Mechanics, American Mathematical Soc. (1963).
⒂ 石原　明（A. Isihara）：統計物理学（和達三樹，小島穣，原啓明，豊田正訳），共立出版（1980）．
⒃ 久保　泉：撞球問題，日本物理学会誌 35，433（1980）．
⒄ 久保　泉：エルゴード伝説，数学セミナー「いい伝えを辿って」（1982 年 9 月号，p. 74）；数学セミナー「マックスウェルとボルツマンの成果」（10 月号，p. 74）；「マックスウェルとボルツマンへの批判」（11 月号，p. 70）；「エルゴード伝説の復活」（12 月号，p. 96）．
⒅ 伏見康治編著：量子統計力学，共立出版（1948），（1967）．
⒆ 斉藤信彦：統計物理学（現代物理学の基礎 6 ）第 10 章，岩波書店（1978）．
⒇ 斉藤信彦：カオスの物理（物理学最前線 30），共立出版（1992）．
(21) ザスラフスキー（三島信彦，斉藤徹也，新藤茂訳）：カオス―古典および量子力学系，現代工学社（1989）．
(22) 長島弘幸・馬場良和：カオス入門，培風館（1992）．
(23) 高安秀樹著：フラクタル，朝倉書店（1987）．
(24) 高安秀樹編著：フラクタル科学，朝倉書店（1987）．
(25) テル・ハール：熱統計学 I（田中友安，池田和義訳），みすず書房（1960）．
(26) 朝永振一郎：物理学とは何だろうか 上，下，岩波新書（1979）．
(27) ベルジェ，ボモウ，ビダル（相沢洋二訳）：カオスの中の秩序――乱流の理解へ向けて――，産業図書（1992）．
(28) 竹山協三：カオス――自然の乱れ方，裳華房（1991）．
(29) 戸田盛和：カオス――混沌のなかの法則，岩波書店（1991）．
(30) D. ルエール（青木薫訳）：偶然とカオス，岩波書店（1993）．

⒄はエルゴード理論の観点から気体運動論，統計力学の原典を探り，エルゴード理論の発展史が丹念に語られ，興味深い．(1)はそのなかに登場する主題である．⒂，⒅，(25)は統計力学の書としてエルゴード理論に論及する．(6)は数学的な統計力学書であって，エルゴード理論についても詳しい．(2)は 11 人の著者の論説集．(26)は物理学生目あての史料をふまえた熱学の丹念な考察が，エル

ゴード問題にも触れつつ展開されている．碩学のかんでふくめるような論調が印象深い．(4)は 2.2.2 項で紹介した考察の原文．(8)は最近の発展に関する明快な解説．(12)も同様だが，違った印象を受ける．ともに数学色の濃い著者であるが，それぞれに個性的である．(3)は(12)より詳細である．(9)はロレンツ・アトラクタの原典である．(7)はその詳しいスケッチを与えている．気象学者ロレンツは短期でないと天気予報は当らないということを示したことになった．(13)は図 2.12 の原典である．(16)は Sinai，久保らによる撞球問題の数学の解説である．(19)は統計物理学のなかに位置づけられたエルゴード理論の解説である．分りやすいとはいえないが，(20)も含め，著者ら自身の研究を踏まえた濃密な著作である．(21)は多彩で雑然としているが，意味深長なことが含まれ，興味深い．(22)もカオス研究の息吹が感じられる．(23)，(24)はフラクタルの解説であるが，後者は各方面の話題が登場して興味深い．(30)はストレンジ・アトラクタの創始者の思想がかいまみられ，一見する価値があろう．ポアンカレの有名な著書「科学と方法」から引かれた「われわれの目をかすめるようなきわめて小さな原因が無視できないほど大きな効果を生むことがある．このとき，その効果は偶然に起こったと言われる」という．時代を抜く言葉がすごい．

索　　引

か　行

さ　行

た　行

な　行

は　行

ま　行

や，ら 行

中野藤生　　名古屋大学名誉教授・理博
1922年　大阪府生
服部眞澄　　名古屋工業大学教授・理博
1935年　徳島県生

パリティ物理学コース　クローズアップ
エルゴード性とは何か

平成6年1月30日　発　　行

著作者　中　野　藤　生
　　　　服　部　眞　澄

発行者　鈴　木　信　夫
　　　　出版事業部 深山恒雄

発行所　丸善株式会社　東京・日本橋

出版事業部　〒113　東京都文京区本郷二丁目38番3号
編集部　電話(03)5684-5081／FAX(03)5684-2458
営業部　電話(03)5684-5571／FAX(03)5684-2456
郵便振替口座　東京7-5番

組版印刷・株式会社精興社／製本・交通製本株式会社

ISBN　4-621-03916-4　C3342　　Printed in Japan

クローズアップ

エルゴード性とは何か
中野藤生・服部真澄 著 ……… 定価1,900円

近年、ふたたび関心を集めているエルゴードの問題について、その経緯・発展、そして現在における洞察の深化を平易に解説。

情報の統計力学
篠本 滋 著 ……… 定価1,700円

統計力学に現れる確率は実在とは無関係であるとする新しい視点で、統計力学を情報科学の観点から解説。

ファインマン・ダイアグラム
中西 襄 著 ……… 定価2,060円

素粒子物理学に不可欠なファインマンの理論がなぜ重要なのか、自由場の理論からくりこみまで、そのエッセンスを紹介し、量子論の本質を探る。

クォーク・グルーオン・プラズマ
神吉 健 著 ……… 定価2,060円

宇宙初期における真空の相転移の問題にも関わりをもち、素粒子物理の基礎過程を明らかにするクォーク・グルーオン・プラズマの性質と実現の可能性を探る。

ダークマターと銀河宇宙
須藤 靖 著 ……… 定価1,854円

ダークマターの存在の証拠を紹介しながら、その正体と宇宙の進化に与える大きな影響を明快に解く。

電子相関
川畑有郷 著 ……… 定価1,700円

高温超伝導体の発見で再び注目される電子相関について、磁性分野を中心に基礎から研究者レベルの話題にいたるまで簡潔に解説。

極限科学 ―強磁場の世界
伊達宗行 著 ……… 定価2,060円

自然認識を広げ新しい発見を導く極限状態の研究を多方面で活用される強磁場の側面から語り、多彩な物性の世界を展望する。

スピングラス
高山 一 著 ……… 定価1,700円

最適化問題、脳の神経回路網模型、タンパク質構造、さまざまな分野への応用が期待され、注目されるスピングラスの中心的理論を解説。

シュレディンガー方程式の解法
小野嘉之 著 ……… 定価1,700円

シュレディンガー方程式を解くための解法のテクニックを初歩から近似法、数値的に解く方法まで平易に解説。初学者のサブテキストとして最適。

核融合はなぜむずかしいか
加藤鞆一 著 ……… 定価1,700円

制御核融合の技術的困難と、それを一歩一歩克服してきた研究の歴史を語り、その現状と可能性を展望。

微積分を使う物理・使わない物理
小島英夫 著 ……… 定価1,700円

数学的手法は物理学においてどのように使われているのか。物理学の分野別の章立てとは異なる構成により数学的観点から物理の世界を展望する。

電磁気学の単位系
青野 修 著 ……… 定価1,700円

次元と単位の基本から説き起こし、単位系相互の関係と長所・短所の解説から電磁気学を展望する。